

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-219926

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/304

識別記号

6 4 5

F I

H 0 1 L 21/304

6 4 5 B

審査請求 未請求 請求項の数61 OL (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-331555  
 (22) 出願日 平成10年(1998)11月20日  
 (31) 優先権主張番号 60/066261  
 (32) 優先日 1997年11月20日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591060898  
 アンテルユニヴェルシテール・マイクロエ  
 レクトロニカ・サントリュム・ヴェー・ゼ  
 ッド・ドゥブルヴェ  
 INTERUNIVERSITAIRE M  
 ICRO-ELEKTRONICA CE  
 NTRUM VZW  
 ベルギー、ペー-3001ルーヴァン、カベル  
 ドリーフ75番  
 (74) 代理人 弁理士 青山 篠 (外2名)

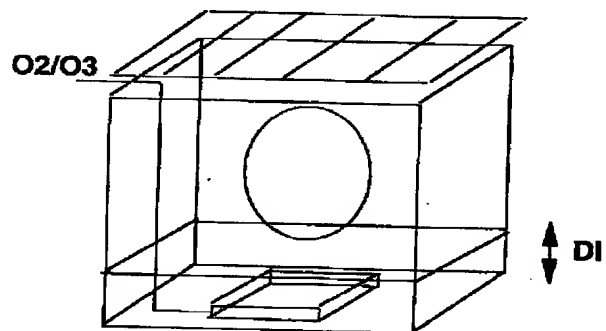
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法

## (57) 【要約】

【課題】 半導体基板作製に係るあらゆるプロセスで生成するフォトリソ、レジスト残留物そしてドライエッチング残留物等の有機汚染物を半導体基板表面から除去する方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板をタンクの中に置き、そのタンクを液体又は気体のような流体で満たす。気体を用いる気相プロセスでは、水蒸気、オゾン及び捕捉剤として働く添加物とからなる気体混合物を用いる。液体を用いる液相プロセスでは、水、オゾン及び捕捉剤として働く添加物とからなる液体混合物を用い、液体の沸点以下の温度に保つ。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板をタンクの中に保持する工程と、上記タンクを水蒸気、オゾン及び捕捉剤として働く添加物からなる気体混合物で満たす工程とを含む半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法。

【請求項2】 さらに、上記混合物に酸素、窒素及びアルゴンからなる群から選ばれた気体を添加する工程を含む請求項1記載の除去方法。

【請求項3】 上記有機汚染物が、上記半導体基板の少なくとも一部を覆う、拘束された層からなる請求項1記載の除去方法。

【請求項4】 上記拘束された層が、単分子層以下から1 $\mu$ mの範囲の厚さを有する請求項3記載の除去方法。

【請求項5】 上記気体混合物が上記半導体基板と接触する請求項1記載の除去方法。

【請求項6】 上記添加物がOHラジカル捕捉剤として働く請求項1記載の除去方法。

【請求項7】 上記添加物が、カルボン酸、リン酸及びそれらの塩からなる群から選ばれる請求項1記載の除去方法。

【請求項8】 上記添加物が酢酸である請求項7記載の除去方法。

【請求項9】 上記気体混合物における上記添加物の比率が10モル重量%以下である請求項1記載の除去方法。

【請求項10】 上記気体混合物における上記添加物の比率が1モル重量%以下である請求項9記載の除去方法。

【請求項11】 上記気体混合物における上記添加物の比率が0.5モル重量%以下である請求項10記載の除去方法。

【請求項12】 上記気体混合物における上記添加物の比率が0.1モル重量%以下である請求項11記載の除去方法。

【請求項13】 さらに、溶液で上記半導体基板を濯ぐ工程を含む請求項1記載の除去方法。

【請求項14】 上記濯ぐ工程に用いる溶液が脱イオン水である請求項13記載の除去方法。

【請求項15】 さらに、上記溶液が、塩酸、フッ酸、硝酸、二酸化炭素及びオゾンからなる群から選ばれた少なくとも一つの溶液を含む請求項14記載の除去方法。

【請求項16】 上記溶液をメガソニック超音波攪拌する請求項14記載の除去方法。

【請求項17】 さらに、上記タンクに水と上記添加物からなる液体を、上記タンクにおける液面が上記半導体基板の下になるように満たす工程と、上記液体を加熱する工程とを含む請求項1記載の除去方法。

【請求項18】 オゾンで上記タンクを満たす工程を含む請求項17記載の除去方法。

【請求項19】 オゾンを上記液体にバブリングする請 50

求項18記載の除去方法。

【請求項20】 上記液体の温度が、16℃から99℃の間である請求項17記載の除去方法。

【請求項21】 上記液体の温度が、20℃から90℃の間である請求項20記載の除去方法。

【請求項22】 上記液体の温度が、60℃から80℃の間である請求項21記載の除去方法。

【請求項23】 水蒸気が飽和水蒸気である請求項1記載の除去方法。

【請求項24】 上記混合物中のオゾン濃度が10モル重量%以下である請求項1記載の除去方法。

【請求項25】 上記混合物の温度が150℃以下で上記半導体基板の温度より高い請求項1記載の除去方法。

【請求項26】 上記半導体基板がシリコンウエハーである請求項1記載の除去方法。

【請求項27】 半導体基板の少なくとも片側に、水、オゾン及び捕捉剤として働く添加物を含む液体を接触させる工程と、上記液体をその沸点以下の温度に保つ工程とからなる半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法。

【請求項28】 上記温度が100℃以下である請求項27記載の除去方法。

【請求項29】 上記液体を、上記半導体基板の少なくとも片側に噴霧する請求項27記載の除去方法。

【請求項30】 上記温度が16℃から99℃の間である請求項27記載の除去方法。

【請求項31】 上記温度が20℃から90℃の間である請求項30記載の除去方法。

【請求項32】 上記温度が60℃から80℃の間である請求項31記載の除去方法。

【請求項33】 上記液体をメガソニック超音波攪拌する請求項27記載の除去方法。

【請求項34】 上記液体にオゾンをバブリングする請求項27記載の除去方法。

【請求項35】 上記有機汚染物が、上記半導体基板の少なくとも一部を覆う拘束された層からなる請求項27記載の除去方法。

【請求項36】 上記拘束された層が、単分子層以下から1mmの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項35記載の除去方法。

【請求項37】 上記添加物がOHラジカル捕捉剤として働く請求項27記載の除去方法。

【請求項38】 上記添加物が、カルボン酸、リン酸及びそれらの塩からなる群から選ばれる請求項27記載の除去方法。

【請求項39】 上記添加物が酢酸である請求項38記載の除去方法。

【請求項40】 上記液体中の上記添加物の比率が1モル重量%以下である請求項27記載の除去方法。

【請求項41】 上記液体中の上記添加物の比率が0.

5モル重量%以下である請求項40記載の除去方法。

【請求項42】 上記液体中の上記添加物の比率が0.1モル重量%以下である請求項41記載の除去方法。

【請求項43】 オゾンの気泡が上記有機汚染物に接触する請求項27記載の除去方法。

【請求項44】 さらに、上記半導体基板を溶液で濯ぐ工程を含む請求項27記載の除去方法。

【請求項45】 上記濯ぐ工程に用いる溶液が脱イオン水である請求項44記載の除去方法。

【請求項46】 さらに、上記溶液が、塩酸、フッ酸、硝酸、二酸化炭素及びオゾンからなる群から選ばれた少なくとも一つの溶液を含む請求項45記載の除去方法。

【請求項47】 上記溶液をメガソニック超音波攪拌する請求項44記載の除去方法。

【請求項48】 上記半導体基板がシリコンウエハーである請求項27記載の除去方法。

【請求項49】 半導体基板をタンクの中に保持する工程と、上記タンクを水、オゾン及び捕捉剤として働く添加物からなる流体で満たす工程を含む半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法であって、上記流体中の上記添加物の割合が1モル重量%以下である半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法。

【請求項50】 上記半導体基板の少なくとも片側を上記液体の霧に接触させる請求項27記載の除去方法。

【請求項51】 半導体基板をタンクの中に保持する工程と、水とオゾンとからなる流体混合物で上記タンクを満たし、上記半導体基板表面に酸化物を成長させる工程と、酸化物を除去する工程と、シリコンウエハーを乾燥する工程とからなる半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法。

【請求項52】 上記流体混合物が、気体、液体、水蒸気、蒸気及びそれらの混合物からなる群から選ばれた少なくとも一つを含む請求項51記載の除去方法。

【請求項53】 さらに、上記ウエハーを乾燥する工程の前に、上記ウエハー上に薄い絶縁酸化物層を成長させる工程を含む請求項51記載の除去方法。

【請求項54】 上記薄い絶縁酸化物層を成長させる工程を、希塩酸とオゾンとの混合物中で行う請求項53記載の除去方法。

【請求項55】 上記酸化物を除去する工程を、塩酸等の添加物を含有する又は含有しない希フッ酸溶液中で行う請求項51記載の除去方法。

【請求項56】 さらに、上記流体混合物が、捕捉剤として働く添加物を含む請求項51記載の除去方法。

【請求項57】 さらに、上記溶液が、酢酸及び硝酸からなる群から選ばれた少なくとも一つの酸を含む請求項56記載の除去方法。

【請求項58】 半導体基板をタンクに保持する工程と、水とオゾンとの混合物からなる気体混合物で上記タンクを満たし、上記半導体基板上に酸化物を成長させる

工程と、上記酸化物を除去する工程と、上記半導体基板を乾燥させる工程とからなる半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法。

【請求項59】 さらに、上記半導体基板を乾燥する前に、上記半導体基板上に薄い絶縁酸化物層を成長させる請求項58記載の除去方法。

【請求項60】 上記薄い絶縁酸化物層を成長させる工程を、希塩酸とオゾンとの混合物中で行う請求項59記載の除去方法。

10 【請求項61】 上記薄い絶縁酸化物層を、希塩酸等の添加物を含有する又は含有しない希フッ酸溶液中で行う請求項58記載の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法に関する。本発明は、さらに複数の連続した洗浄処理、又はVIAエッチングや他のエッチング処理後の洗浄等の多くの応用に対する本発明の方法の利用に関する。

20 【0002】

【従来の技術】酸化、堆積又は成長プロセス等の様々なプロセス工程の前に行われる半導体基板表面の調製が、半導体技術における最も重要な問題の一つになってきた。0.5ミクロン及び0.25ミクロン以下のデザインルール急速な普及とともに、微小な粒子と低レベルの汚染又は不純物( $\sim 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>、そしてそれ以下)がプロセスの歩止りに重大な影響を及ぼす。半導体基板表面から除去されるべき汚染物には、金属不純物、粒子及び有機物がある。半導体基板表面の異物の汚染レベルを低減するのに通常用いられる方法は、薬品溶液にウエハーを浸漬する方法である。

30

【0003】有機物は、半導体ウエハーの表面から除去されなくてはならない汚染物の一つである。前洗浄段階においては、吸収された有機分子がウエハー表面と洗浄用薬品との接触を妨げるため、不均一なエッチングやウエハー表面の不均一な洗浄の原因となる。汚染のないウエハー表面を実現するためには、有機不純物は他のウエハー洗浄プロセスの前に除去されなくてはならない。従来の湿式洗浄プロセスは、有機物を除去するための硫酸過酸化混合物(SPM)の利用を含む。しかし、SPMは高価な薬品を使用し、そして高温で用いる必要があり、また化学廃棄物処理の問題を引き起こす。

40

【0004】有機汚染の他の発生源は、標準的なICプロセスの流れにおいても起こる。その例としては、半導体基板の上の堆積されるフォトレジスト層又はフルオロカーボンポリマーの残留物がある。フルオロカーボンポリマーの残留物は、半導体(シリコン)半導体基板をドライな酸化物エッチング処理した時にできる。通常のフルオロカーボン気体を用いる酸化物エッチングでは、垂直の側壁プロファイルとフォトレジストマスクと下層膜

50

に対するエッチングの選択性を高めるために、ポリマーを意図的に生成させる。 $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 系におけるエッチング選択性は、フルオロカーボンを基剤とするポリマーの生成を通じて特定のプロセス条件で達成される。重合反応は、 $\text{Si}$ の上で起こり易く、保護被膜を形成し、 $\text{Si}$ と $\text{SiO}_2$ 間のエッチング選択性をもたらす。選択エッチングの後、レジストとポリマー状残留物は表面から除去される必要がある。もし、そのポリマーが次の金属堆積の前に完全に除去されないと、ポリマーはスパッタ金属原子と混ざり合い、信頼性に影響を与える高抵抗の物質を形成する。ポリマーの除去の方法は、プラズマエッチングの化学的作用、プラズマ源及び堆積フィルムの組成に依存する。しかし、乾式プロセスにおいては、 $\text{O}_2$ 又は $\text{H}_2$ を含む気体がフルオロカーボンポリマーの除去に用いられてきた。湿式の洗浄技術においては、アミンを基剤とする溶媒（米国特許第5,279,771号公報と米国特許第5,308,745号公報）がよく使われている。有機フォトレジストの除去には、通常、湿式や乾式の酸化的な化学的作用（すなわち、 $\text{O}_2$ プラズマ、SPM）又は溶媒剥離に基づく溶解プロセスが含まれる。これらのプロセスは高価であり、また廃棄物処理に関しては環境的に有害なものである。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 $\text{Si}$ 表面から有機汚染物（フォトレジストやエッチングの残留物）を除去する他の有効な洗浄方法を見出す過程において、オゾン処理の化学的作用の利用が検討された。オゾンは、その強力な酸化力により、排水処理や飲料水の殺菌の分野で広く使われている。さらにオゾンの利点として、分解及び/又は反応の後の残留物（ $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ ）が無害であることが挙げられる。オゾンの有機汚染物に対する酸化作用は、2つの異なる酸化経路、直接酸化又は間接的な酸化を含むものと一般に考えられている。直接酸化又はオゾン分解は第1の酸化剤として、分子状オゾンを含む。それは、まず炭素-炭素二重結合で起きる。このタイプの酸化は排水が低いpH域にある時に、起き易い。間接的な酸化は、第1の酸化剤のような第2の酸化剤を含む（たとえば、 $\text{OH}$ ラジカル）。このタイプの酸化は、より反応性が高いが、あまり鋭敏ではなく、 $\text{OH}$ ラジカルの生成し易い、高いpH、高温、促進剤（たとえば、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ）の添加、紫外線照射のような条件において、起き易い。実際の状況においては、オゾンに対して異なる反応性を有する汚染物の混合物が処理の対象となることが多い。しかし、いずれの酸化経路も同時に起き、間接的な酸化を進行させるには、分子状オゾンに対して高い反応性を有する有機汚染物の除去効率を犠牲にする必要がある。オゾン処理の化学的作用により、有機物の除去効率を最適化するためには、両方の酸化経路に影響を与えるパラメータを確認することが重要である。

【0006】近年、オゾンは、その強い酸化力ゆえに、

マイクロエレクトロニクス産業に導入された。オゾンが水に溶解した時、その自己分解時間は気相における場合に比べて速くなる。自己分解の間に、オゾンは反応の副生物として $\text{OH}$ ラジカルを生成させる。G. AlderとR. Hill (J. Am. Chem. Soc. 1950, 72 (1984))によれば、これは有機物の分解によるものと信じられている。

【0007】米国特許第5,464,480号公報は、半導体ウエハーから有機物を除去する方法を開示している。ウエハーを、 $1^\circ\text{C}$ から $15^\circ\text{C}$ の温度範囲で、オゾンを含む水溶液に接触せしめる。ウエハーは、脱イオン水を含むタンクの中に置かれる。そしてウエハーから有機物を除去するのに十分な時間、オゾンを室温以下の脱イオン水の中に拡散させる。その間脱イオン水の温度は $1^\circ\text{C}$ から $15^\circ\text{C}$ の間に保つ。次に、ウエハーを脱イオン水ですすぐ。溶液の温度を $1^\circ\text{C}$ から $15^\circ\text{C}$ の間に保つ理由は、ウエハー上のすべての有機物を酸化し不溶性の気体にするため、十分に高濃度のオゾンを水の中に存在させる必要があるからである。

【0008】欧州特許出願EP-A-0548596号は、洗浄工程において、いろいろな液状の薬品や超純水又はオゾンを含む気体と超純水からなる混合相流体を、オゾン気体を満たした処理室で半導体基板又は半導体ウエハーの上に噴霧する、スプレーツールプロセスを開示している。常に処理液の薄膜を新しくするためと、望ましくない物質を遠心力による除去を促進するため、回転させることが必要である。

【0009】米国特許第5,181,985号公報は、湿式法で薬品を用いる半導体ウエハーの表面処理プロセスを開示している。それによれば、1つ又はそれ以上の液状の化学的に活性な物質を含む水相が、霧のように微細に分離した液体の状態でウエハー表面上で反応する。そのプロセスは、ウエハー表面に霧状の水を噴霧する工程と、半導体ウエハー表面で気相と液相との相互作用を起こすため、霧状の水と結合するように気体状の化学的に活性な物質を導入する工程とからなる。化学的に活性な物質は、気体状のアンモニア、塩化水素、フッ化水素、オゾン、オゾン化された酸素、塩素及び臭素からなる群から選ばれる。温度 $10^\circ\text{C}$ から $90^\circ\text{C}$ の水が系に導入される。

【0010】米国特許第5,503,708号公報は、有機膜を除去する方法と装置を開示している。すなわち、アルコールと、オゾン気体又はオゾン含有気体の1つとを含む混合気体を、少なくとも半導体ウエハーを処理室内に置くまでの間、上記処理室内へ導入し、半導体ウエハーの表面に形成された有機膜と混合気体が反応するようにする。

【0011】特開昭61-004232号公報は、半導体基板の洗浄方法を開示している。その方法は、従来技術において、シリコンウエハー上の重金属の還元を用い

られる伝統的な酸-過酸化水素洗浄に代わるものとして開発された。半導体基板は、洗浄タンクに満たされたギ酸や酢酸等の有機酸の濃い溶液に浸漬され、オゾン又は酸素が溶液を攪拌するようにタンクの底から供給される。上記溶液は、温度が100から150℃の間になるように加熱される。有機廃棄物はオゾンにより酸化され、溶解させて除去される。言い換えると、この日本の刊行物は、ギ酸金属化合物や酢酸金属化合物の形にして重金属を除去する方法とオゾンにより有機廃棄物を半導体ウエハー上から除去する方法とを開示している。

【0012】本発明は、有機汚染物質を半導体半導体基板から除去するための改良された方法を提案することを目的とする。さらに、詳しくは、本発明は、半導体基板作製に係るあらゆるプロセスで起こる、フォトレジスト、レジスト残留物、ドライエッチング残留物等の有機汚染物を半導体基板表面から除去する方法を提案することを目的とする。

【0013】

【発明を解決するための手段】本発明の第1の形態は、半導体基板をタンクの中に保持する工程と、水蒸気、オゾン及び捕捉剤として働く添加物からなる気体混合物を上記タンクに満たす工程とからなる。本発明及び関連する特許出願の目的において用いられるタンクという言葉は、洗浄又は有機汚染物を除去するため、物質を保持するあらゆる種類の道具又は反応容器を意味する。したがって、タンクという言葉には、従来知られているウェットベンチ(wet benches)、ベッセル(vessels)、スプレープロセッサ(spray processors)、スピニングツール(spinning tools)、シングルタンク(single tank)、シングルウエハークリーニングツール(single wafer cleaning tools)などの道具や反応容器が含まれる。本発明の第2の形態は、半導体基板をタンクの中に保持する工程と、水、オゾン及び捕捉剤として働く添加物からなる液体を上記タンクに満たす工程と、上記液体をその沸点以下の温度に維持する工程とからなる。本発明の第3の形態は、半導体基板をタンクの中に保持する工程と、水、オゾン及び捕捉剤として働く添加物からなる液体を上記タンクに満たす工程とからなり、上記添加物の上記液体中における割合が、上記液体の1モル重量%以下である。

【0014】捕捉剤は、混合物又は系の他の成分による好ましくない効果を妨げるために、混合物又は液体、気体、溶液等のあらゆる系に添加される物質を意味する。上記添加剤は、OHラジカルの捕捉剤として働くことが好ましい。ラジカルは、非荷電種(すなわち、1原子又は2原子又は多原子分子である)であり、少なくとも、1つの不対電子を有する。捕捉剤の例としては、酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、酢酸塩( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )、炭酸塩

( $\text{H}_2\text{CO}_3^{-(2-x)}$ )、リン酸塩( $\text{H}_3\text{PO}_4^{-(3-x)}$ )などのカルボン酸又はリン酸又はそれらの塩が挙げられる。

【0015】本発明の第3の形態においては、シリコンを酸化する能力を有するオゾンと蒸留水との混合物を用いる。第3の形態はシリコン表面の効率的な洗浄方法に関するものであり、以下の連続した工程に関する。

工程1：シリコン表面に酸化物を成長させる。

工程2：酸化物を除去する。

工程3(必要に応じて)：親水的な表面が望ましい場合、薄い絶縁酸化物層を成長させる。

工程4：シリコンウエハーを乾燥させる。

【0016】以下の上記と異なる連続工程も用いることができる。

工程1：シリコン表面の酸化物の成長を、シリコンを酸化する能力のあるオゾンと水との流体(液体又は気体)混合物を用いて行う。流体は、さらに捕捉剤のような添加物を含んでも良い。

工程2：酸化物を、塩酸等を含有する又は含有しない希フッ酸洗浄剤中で除去する。

20 工程3(必要に応じて)：親水的な表面が望ましい場合、薄い絶縁酸化膜を、希塩酸とオゾンの混合物のようなオゾン化された混合物中で成長させる。

工程4：マラゴン二型の乾燥又はシリコンウエハーの加熱を伴う乾燥により、シリコンウエハーを乾燥させる。この連続した工程は、ウェットベンチ、シングルタンク、スプレープロセッサ、シングルウエハークリーニングツールなどのあらゆる反応容器やタンクを用いて行うことができる。

30 【0017】本発明は、集積回路用のシリコンウエハーの製造において用いることができる。また、本発明は、平面ディスプレイ、太陽電池の製造のような関連する分野において又はマイクロマシニングの応用において又は半導体基板表面から有機汚染物質を除去する必要がある他の分野においても用いることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の目的は、半導体基板表面から有機汚染物を除去する方法に関する。上記方法は、シリコン表面からフォトレジスト及びエッチング後の有機残留物を除去するのに用いることができる。上記有機汚染物は、上記半導体基板の少なくとも一部を覆う拘束された層である。上記拘束された層の厚さは、単分子層以下から1 $\mu\text{m}$ の範囲である。上記方法は、気相又は液相プロセスに適用できる。以下の説明において、気相プロセスを対象とする本発明の第1の好ましい実施形態と、液相プロセスを対象とする本発明の第2の好ましい実施形態が開示される。

40 【0019】<気相プロセスを対象とする第1の好ましい実施形態>気相プロセスにおいて、半導体基板は、水蒸気、オゾン及び捕捉剤として働く添加物を含む気体混合物と接触するように、タンクの中に置かれる。捕捉剤

は、他の成分による好ましくない影響を除くために、混合物に添加される物質である。捕捉剤は、OHラジカル捕捉剤として主に働く。添加物は、カルボン酸又はリン酸又はその塩である。さらに好ましくは、添加物は、酢酸である。

【0020】気体混合物中における添加物の割合は、好ましくは気体混合物の10モル重量%以下である。気体混合物中における添加物の割合は、より好ましくは気体混合物の1モル重量%以下である。さらに好ましくは、気体混合物中における添加物の割合は、気体混合物の0.5モル重量%以下である。さらに好ましくは、気体混合物中における添加物の割合は、気体混合物の0.1モル重量%以下である。

【0021】気体混合物は、酸素、窒素、アルゴン又は他のあらゆる不活性気体を含んでもよい。気体混合物のオゾン濃度は、主に10~15モル重量%以下である。水蒸気は、主に混合物の使用温度で飽和している。混合物の使用温度は150℃以下であり、半導体基板の温度より高いことが好ましい。

【0022】また半導体基板を溶液で濯ぐ工程を含んでも良い。濯ぎに用いる溶液は、脱イオン水からなることが好ましい。濯ぎに用いる溶液は、さらに塩酸及び/又はフッ酸、及び/又は硝酸、及び/又は二酸化炭素、及び/又はオゾンからなっても良い。また、濯ぎに用いる溶液をメガソニック超音波攪拌しても良い。

【0023】好ましくは、本実施形態においては、タンクに少なくとも水と上記添加物からなる液体を満たす工程を含み、タンクの液面を半導体基板より下にして、液体を加熱する。それから、タンクは、添加物を含む飽和水蒸気で満たされる。タンクは、さらにオゾンで満たされる。好ましくは、オゾンは液体を通してバブリングされる。液体は、好ましくは16℃から99℃の範囲で、より好ましくは、20℃と90℃の間で加熱される。さらに好ましくは、60℃から80℃の間で加熱される。

【0024】湿潤オゾン気相プロセスと表示された装置構成においては、完全にオゾン拡散器を浸漬するに十分な少量の液体のみを満たした石英容器を用いることが好ましい。液体は、酢酸のような添加物を添加した脱イオン水である。液体は石英容器の上に置かれる。液体は80℃に加熱される。ウエハは、直接液体界面の上に浸漬しないように置かれる。オゾン拡散器は、溶融シリカから組み立てられ、オゾン発生器(ソルビウス)は、オゾン量が最大になるように酸素を流しながら操作される。望ましくは、酸素流量は3 l/minが用いられる。実験の間ずっと、オゾンは液体の中に直接バブリングされる(気泡は減らない)。密閉容器で液体を加熱し、液体を通して連続的にオゾンをバブリングさせることにより、ウエハを湿潤な周囲に存在するオゾンに曝す。気相の実験においては、作業温度は80℃、脱イオ

ン水は酢酸で酸性にする(1/100体積比)。ウエハは、十分に長い時間処理され、湿潤気相処理の後に濯ぐ工程を行う。実験においては、ウエハは10分処理され、続いて脱イオン水で10分濯ぎを受ける。

【0025】また、酢酸が添加された蒸留水(pH1以下、好ましくは16M酢酸を100倍に薄める)又は硝酸を添加した蒸留水(pH1.5以下、好ましくは16M硝酸を100倍に薄める)を含む静置した石英容器に全部が浸漬したオゾン拡散器からオゾンをバブリングさせても良い。液体は石英容器の上に置かれる。ウエハは、その液体の上に置かれ、周囲の湿ったオゾンに50℃又は80℃で10分間曝される。

【0026】さらに、連続する80℃、10分間の湿潤オゾン気相工程と、5%硫酸を含む過酸化水素溶液を用いる90℃、10分間の酸洗浄工程との組み合わせを含む10分間の洗浄処理を行っても良い。

【0027】<液相プロセスを対象とする第2の好ましい実施形態>液相プロセスにおいて、半導体基板は、水、オゾン及び捕捉剤として働く添加剤との混合物からなる液体と接触するように、タンクの中に置かれる。捕捉剤は、他の成分による好ましくない影響を除去するために混合物に添加される物質である。捕捉剤は、主にOHラジカルの捕捉剤として働く。

【0028】添加剤は、カルボン酸又はリン酸又はそれらの塩であり、好ましくは酢酸である。液体における添加物の割合は、液体の1モル重量%以下である。好ましくは、液体における添加物の割合は、液体の0.5モル重量%以下である。さらに好ましくは、液体における添加物の割合は、液体の0.1モル重量%以下である。液体は、さらにメガソニック超音波攪拌される。

【0029】好ましくは、さらに液体をその沸点以下の温度に維持する工程を含む。液体の温度は、100℃以下であることが好ましい。さらに好ましくは、16℃から99℃の間である。さらに好ましくは、20℃と90℃の間である。さらに好ましくは、60℃と80℃の間である。

【0030】オゾンの気泡が半導体基板に接触するように、オゾンが液体を通してバブリングされるのが好ましい。

【0031】さらに好ましくは、さらに、半導体基板を溶液で濯ぐ工程を含む。濯ぎに用いる溶液は、脱イオン水からなることが好ましい。濯ぎに用いる溶液は、さらに塩酸及び/又はフッ酸、及び/又は硝酸、及び/又は二酸化炭素、及び/又はオゾンを含むことがより好ましい。濯ぎに用いる溶液は、メガソニック超音波攪拌される。

【0032】本実施形態において、好ましくは、以下の装置構成が用いられる。気泡試験と表示されるオゾン装置構成(浸漬型)は、7 lの液体が入る石英容器とタンクの底に位置するオゾン拡散器とからなる。液体は加熱される。作業温度は、45℃である。オゾン拡散器は、



溶融シリカから加工され、オゾン発生器(ソルビウス)は気体フローにおいてオゾン量を最大にするように、酸素流量が調整される。最も好ましくは、 $31/\text{min}$ の酸素流量が用いられる。実験の間ずっと、オゾンは直接石英タンクの中に(減少することなく)バブリングされる。半導体基板はオゾン拡散器の上に直接置かれ、液体の中に浸漬される。

【0033】酸素/オゾンの気泡が表面に接触する。半導体基板は、気泡装置において、酢酸濃度を変えてオゾン処理を受ける。半導体基板は、71の脱イオン水に加え、酢酸濃度を0から11、 $5\text{mol/l}$ (0、0.1  $\text{mol}$ (0.46  $\text{mmol/l}$ )、1.0  $\text{mol}$ (2.3  $\text{mol/l}$ )、及び5.0  $\text{mol}$ (11.5  $\text{mmol/l}$ ))の範囲で変えた液体により、オゾン洗浄を受ける。

【0034】さらに好ましくは、捕捉剤と気体状の化学的に活性な物質を含む水と半導体ウエハーの表面とを互いに接触させるために、従来の反応容器を用いることができる。そのような反応容器の例としては、F. S. I. SEMIToolそしてSTEAG等の会社により販売されているものを用いることができる。そのような反応容器を用いる場合、1個又は複数個の半導体ウエハーが所定位置に挿入される。そして、水と微細に分離された水及び/又は気体状の化学的に活性な物質の供給そしてそれらがウエハー表面に均一に作用することを制御することができる。工程において生成した水は、集められた後、除かれる。処理後、ウエハーは容易に取り出すことができ、必要に応じて次に処理するウエハーが挿入される。

【0035】ウエハーを所定の位置において、例えば回転等により揺動させる手段を設けることもできる。従来のウェットベンチ、又はスプレーエッチング又はスプレー洗浄容器、さらにスプレープロセッサ等に類似又は基づいて作製された反応容器を用いることができる。いろいろな溶液を導入するための手段の代わりに、いろいろな気体と水を供給するための手段が好適に用いられる。気体と液体を導入する手段を備えた混合システムを用いることも基本的に可能である。均一でエアゾルのような霧を容器内部に噴霧できるノズル装置を用い、反応容器の中に水を噴霧することも可能である。霧は微細に分散した液滴からなる。オゾンを含む気体雰囲気中で反応容器が満たされ、その反応容器の中で回転している半導体基板の上の好ましくない物質に処理液を噴霧することも可能である。

【0036】本実施形態に用いる処理液としては、例えば、液状化学物質、捕捉剤を含む超純水、そしてオゾン含有気体と超純水との混合相液体が挙げられる。

【0037】半導体基板処理のための装置としては、複数の半導体基板を固定する半導体基板ホルダーを内部に備えた密閉処理容器が挙げられる。半導体基板ホルダーは、回転シャフト又は回転シャフトと繋がった回転ター

ブルを結合した処理容器に結合され、そしてオゾン含有気体又は処理液を供給するノズル又はオゾン含有気体と処理液とからなる混合相流体を供給するノズルを備えている。

【0038】より詳細には、いろいろな液状化学物質、超純水そして捕捉剤、又はオゾン含有気体と超純水そして捕捉剤とを含む混合相流体を、処理容器内の半導体基板上の好ましくない物質の上に噴霧する。ここで、オゾン含有気体又はオゾン含有気体と超純水とからなる混合相流体を処理容器に供給し、オゾン濃度を所定濃度ないし高濃度に保つ様に調整している。そして噴霧する時、好ましくない物質が表面に存在している半導体基板を回転させることにより、遠心力で半導体基板上の処理液の薄い膜が常に更新され、好ましくない物質の除去が促進される。高速で半導体基板を回転させると、効果が大きくなる。なぜなら、半導体基板上の超純水の膜の厚さは非常に薄いため、その超純水の膜は連続的に除去されるからである。液体を加熱することも大きな効果がある。

【0039】

【実施例】本発明は、本発明の2つの好ましい形態に開示された方法を以下に述べる応用にも用いることができる。

<応用1: VIA洗浄>本発明の方法は、プラズマエッチング工程後、特にサブミクロン工程のウエハー洗浄技術に用いることができる。シリコン及びその化合物のドライエッチングは、フッ素との反応に基づくものであり、結果としてフルオロカーボンポリマーによる汚染をもたらす。フルオロカーボン残留物は、半導体(シリコン)半導体基板がドライな酸化物エッチングを受けることにより生成する。従来のフルオロカーボン気体を用いる酸化物エッチングにおいては、垂直な側壁プロファイルを作るため及びフォトリジストマスクと下層膜に対するエッチング選択性を上げるために、意図的にポリマーを生成させる。 $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 系におけるエッチング選択性は、フルオロカーボンを基剤とするポリマーの生成を通して特定の条件の下で、達成される。

【0040】重合反応は、 $\text{Si}$ 上で起こることが好ましい。そうすることにより、保護層が形成されるとともに、 $\text{Si}$ と $\text{SiO}_2$ の間のエッチング選択性が達成される。選択エッチング後、レジストとポリマー状の残留物は表面から除去されなくてはならない。もし、次に金属積層の前にポリマーが完全に除去されないと、ポリマーはスパッタされた金属原子と混ざり合い、高抵抗の物質が生成し、信頼性に影響を与える問題を引き起こす。ポリマー除去の方法は、プラズマエッチングの化学的方法、プラズマ源及び積層膜の組成による。しかし、乾式プロセスにおいては、フルオロカーボンポリマーの除去には、酸素または水素を含む気体を用いられる。湿式洗浄方法においては、米国特許第5279771号公報と米国特許第5308745号公報に記載のアミンを基剤

とする溶剤がよく使われる。これらのプロセスは、大体において、高価であり、かつ廃棄物処理に関し環境に有害である。

【0041】図1と図2は、p型ウエハー上に調製された異なるVIA試験構造を示す。第1の構造は、500nmの酸化物層、30/80nmのTi/TiN層、700nmのAlSiCu層、20/60nmのTi/TiN、250nmの酸化物、400nmのSOG、500nmの酸化物（シリコン半導体基板から始めて）からなる。第2の構造は、以下の、500nmの酸化物、30/80nmのTi/TiN、700nmのAlSiCu、20/60nmのTi/TiN及び500nmの酸化物（またシリコン半導体基板から始めて）の層からなる。続いて、これらの構造は、1線レジストでコーティングされ、直径0.4から0.8 $\mu$ mのコンタクトホールを備えたマスクセットを介して露光される。VIA構造は、CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>プラズマ中にエッチングされる。ウエハーの最初の工程として、VIA構造は500nm酸化物/400nmSOG/250nm酸化物を通してエッチングされ、TiTiN/Al層の上で止まる。第2の工程として、VIA構造は500nm酸化物層を通し、TiTiN/Al層の中までエッチングされる。ウエハーは、直接オゾン洗浄される（レジスト層とウエハー上の側壁のポリマーを残して）。

【0042】この応用に用いられる装置構成は、図3に示される。湿潤オゾン気相工程と表示される装置は、オゾン拡散器を浸漬するに十分な量の液体のみで満たされた石英容器を用いる。液体は、たとえば酢酸のような添加物を添加された脱イオン水である。液体は石英容器の上に置かれる。液体は80℃に加熱される。ウエハーは、浸漬しないように、直接液体界面の上に置かれる。オゾン拡散器は、溶融シリカから加工され、ソルビウス発生器は、酸素流量3 l/minで操作される。実験の間ずっと、オゾンは石英タンクの中に直接バブリングされる（気泡が減少しないように）。密閉容器の中の液体を加熱し、さらに連続してオゾンをバブリングすることにより、周囲の湿潤なオゾンにウエハーを曝す。気相での実験において、作業温度は80℃で、脱イオン水は酢酸で酸性にされる（1/100体積比）。すべてにおいて、ウエハーは10分処理され、続いて脱イオン水中で10分濯がれる。

【0043】洗浄効率は、SEM観察（0.6 $\mu$ mのVIA構造の上の）に基づいて評価される。比較のため、ウエハーは、45分間酸素プラズマ処理され、乾式除去される（ウエハー上の側壁のポリマーを除く）。

【0044】図4は、洗浄処理前（すなわち、レジストも側壁のポリマーも残っている状態）のVIA構造（図1）のSEM写真を示す。図5は、図1のVIA構造を45分間酸素でドライストリップ（dry strip）した時のSEM写真を示す。図1と図2の構造を1

0分間酢酸を添加し最適化された湿潤なオゾン気相プロセスに曝した後のSEM写真をそれぞれ図6と図7に示す。

【0045】45分間の酸素によるドライストリップ処理後、側壁のポリマーがまだはっきりと見えることがわかる。しかし、気相処理に関しては、すばらしい洗浄効率が認められた（図6及び7）。気相処理においては、エッチング後の側壁のポリマーだけでなく、レジストコーティングも、表面には認められなかった。酢酸添加による湿潤オゾン気相処理は、VIAエッチング構造からレジスト層及び側壁のポリマー残留物を除くのに有効であることが示された。これは、有機汚染物に対するオゾンによる除去効率が、物理的及び化学的に促進されたためである。

【0046】＜応用2：レジスト除去＞上述の様に、酢酸のような薬品添加物は、オゾン処理の化学的作用により有機汚染物の除去効率に影響を与える。この目的のために、レジスト層でコートされたウエハーは、いろいろなオゾン処理された脱イオン水混合物に曝される。レジスト除去効率が評価される。ウエハーはポジ（JSR電子製IX500e1）及びネガ（Shipley製UVNF）レジストでコートされる。レジストで覆われたウエハーは、使用前にレジストを硬くするため、DUVによる焼き付け処理を行う。ポジレジストを備え、イオン注入されたウエハー（5e13at/cm<sup>2</sup>P）が処理される。レジストの厚さは処理前後にエリアソメトリによりモニターされる。

【0047】気泡試験と表示され、別の特殊な応用に用いられるオゾンの比較用装置構成（浸漬型）は、図8に示され、7lの液体を入れる石英容器とタンクの底に位置するオゾン拡散器とからなる。液体は加熱される。作業温度は、45℃である。オゾン拡散器は溶融シリカから加工され、ソルビウス発生器は酸素流量3 l/minで操作される。処理の間ずっと、オゾンは石英タンクの中（気泡が減少しないように）に、直接バブリングされる。ウエハーはオゾン拡散器の上に直接置かれ、液体の中に浸漬される。そのようにして、酸素/オゾンの気泡が表面と接触する。ウエハーは、図7に示される気泡セットアップにおいて、酢酸濃度を変化させながら、オゾン処理を受ける。イオン注入されていないウエハーは、脱イオン水7 lに次の量の酢酸を加えた液、0、0.1 ml（0.46 mmol/l）、1.0 ml（2.3 mmol/l）及び5.0 ml（11.5 mmol/l）を用いてオゾン洗浄される。イオン注入されたウエハーは、0又は11.5 mmol/lのいずれかの液を用いて、オゾン洗浄される。

【0048】イオン注入されたレジストの場合、決められた量の酢酸を添加することにより、除去効率が約50%（60nm/min対90nm/min）増加する。イオン注入されたレジストの結果は、図9に示す。処理



の効率数は次のように定義される。すなわち、オゾン濃度に対して規格化されたレジスト除去効率であり、単位処理時間当たりの除去速度で表わされる。上記のように定義された処理効率数は、ネガレジストでは0.8から1.2 nm/(min\*ppm)、ポジレジストでは4.5から8.5 nm/(min\*ppm)までである。ポジ及びネガレジストの除去の強度の違いの順序にも拘わらず、全体の傾向は同じである。処理効率数に対する明確な効果は、酢酸を添加した時に現われる。

【0049】＜応用3：レジスト除去＞上記に基づき、実験計画法を適用した。検討した効果は、オゾン処理した物質による、薬品添加物を用いた時のレジスト除去効率である。焼き付けたポジ及びネガレジストを試験に用いた。気泡試験と表示され、図8に示されたオゾンの比較用装置構成（浸漬型）を用いた。評価における個々の変数の影響をより明確にするため、ウェハーは直接オゾンの気泡に接触させなかった。この低いオゾンの利用性（気泡又は気体が接触しない）は、応用2と比べて低い除去速度と低い処理効率に反映される。考慮した変数は、温度や溶液のpHだけでなく、酢酸、過酸化水素及び\*20

\*びオゾン（酸素流量を変えることにより）濃度である。pHの影響（硝酸を加えることにより、2から5まで変化させた）は、酢酸の効果がpHによるものであるかどうかを調べるために、検討に加えた。過酸化水素は、OHラジカルを発生させることが知られており、添加した。添加量は、0、0.1、又は0.2 ml（英国アッシュランド製、30%）である。酢酸（ペーカー製試薬用、99%）の添加量は、脱イオン水7 lに0、0.5又は1 mlである。温度は、21から40℃の範囲で変え、オゾン濃度は発生器を通ず酸素流量でコントロールした。低い流量は、3 l/min、高い流量は5 l/minである。ポジ及びネガレジストのいずれの除去においても、結果は、単位時間当たりのレジスト除去速度で表わされる。設定された実験条件と結果を表1に示す。RS/ディスカバー（Discover）が、実験結果の解析のために用いられる。これは、最小自乗法と二次モデルに基づき、段階的多重回帰法を用いて行われる。このモデルは、実験結果を90%の偏差で説明できる。

【0050】

【表1】

| 酢酸<br>ml | 過酸化水素<br>ml | pH | 酸素流量<br>flow | 温度 | ポジレジスト<br>除去速度<br>nm/min | ネガレジスト<br>除去速度<br>nm/min | 平均<br>オゾン濃度<br>ppm |
|----------|-------------|----|--------------|----|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| 1        | 0           | 5  | hi           | 40 | 51.2                     | 7.36                     | 18.2               |
| 1        | 0.2         | 2  | lo           | 21 | 34.8                     | 3.11                     | 54.6               |
| 1        | 0.1         | 5  | hi           | 40 | 40.1                     | 5.97                     | 17.2               |
| 1        | 0           | 5  | lo           | 21 | 36.9                     | 2.60                     | 52.6               |
| 0        | 0.2         | 2  | lo           | 40 | 19.3                     | 0.02                     | 14.5               |
| 1        | 0           | 2  | hi           | 21 | 36.1                     | 2.73                     | 44.8               |
| 0        | 0.2         | 5  | lo           | 21 | 3.4                      | 0.39                     | 14.7               |
| 0.5      | 0           | 5  | hi           | 40 | 36.3                     | 5.91                     | 17.1               |
| 0        | 0.2         | 5  | hi           | 40 | 4.6                      | 1.32                     | 5.7                |
| 1        | 0.2         | 5  | lo           | 40 | 31.9                     | 5.98                     | 17.9               |
| 0        | 0           | 2  | lo           | 21 | 33.1                     | 1.46                     | 47.6               |
| 0        | 0.2         | 2  | hi           | 21 | 26.8                     | 1.96                     | 37.9               |
| 0        | 0           | 5  | hi           | 21 | 27.0                     | 2.58                     | 39.8               |
| 0        | 0.1         | 2  | hi           | 40 | 20.7                     | 2.62                     | 11.4               |
| 0        | 0           | 2  | hi           | 40 | 31.6                     | 3.34                     | 15.6               |
| 1        | 0.2         | 5  | hi           | 21 | 31.4                     | 2.85                     | 44.7               |
| 1        | 0.2         | 2  | hi           | 40 | 55.9                     | 3.78                     | 15.9               |
| 1        | 0           | 2  | lo           | 40 | 41.8                     | 3.96                     | 17.7               |
| 0.5      | 0.1         | 5  | hi           | 21 | 36.6                     | 3.26                     | 42.4               |
| 0.5      | 0.2         | 5  | lo           | 40 | 37.0                     | 2.93                     | 15.1               |
| 0.5      | 0.2         | 2  | hi           | 40 | 47.3                     | 3.22                     | 14.4               |
| 0        | 0           | 5  | lo           | 40 | 11.9                     | 1.24                     | 13.6               |
| 1        | 0.1         | 2  | lo           | 21 | 34.4                     | 1.89                     | 49.9               |

【0051】ポジレジストの結果のみを、図10と図1※50※1に示すが、ネガレジスト除去の統計量も同様である。

すべての応答に対する主たる効果は図10に示す。レジスト除去に対する最大の明確な効果は、酢酸濃度の変化（0から715 $\mu$ l添加する）によるものであり、pHにはほとんど関係しないことに注意する必要がある。また、レジストの除去速度は、過酸化水素の添加（0から200 $\mu$ l）により減少する。このグラフから温度はあまり重要でないと結論できる。しかし、オゾン濃度は、温度に強く依存し（溶解度と安定性は、温度に反比例する）、片寄った結果を与える。そこで、処理効率数が定義される。すなわち、オゾン濃度に対して規格化されたレジスト除去効率であり、単位オゾン及び単位時間当たりの除去速度で表わされる（すなわち、nm/(min\*ppm)）。以上のように得られた処理効率数は、ポジレジストで0.2と4nm/(min\*ppm)の間、ネガレジストで0.03から0.4nm/(min\*ppm)の間で変化する。ポジレジストの除去における処理効率数に対するいくつかのパラメータの影響の結果を図11に示す。ポジとネガレジスト除去の間の強度の差の順序にも拘わらず、全体の傾向は同じである。酢酸の添加、オゾン濃度及び温度の上昇が、処理効率数に明らかな効果を与える。

【0052】＜応用4：レジスト除去＞本発明の方法のさらなる検討において、他の試験について以下に述べる。オゾン処理した物質に対する大きな要求は、有機汚染物（クリーンルームの空気成分、フォトレジスト又は側壁のポリマー）を速くかつ完全に除去することである。除去効率に大きな影響を与えるパラメータを確認されなくてはならない。酢酸添加は、結果に影響を与えるが、またオゾン濃度や温度などの他のパラメータも重要であることが、明らかにされた。そこで、ポジレジストの除去効率に対するオゾン濃度及び作業温度の影響が、実験的に評価された。5nmの厚さのフォトレジストでコーティングしたウエハーを準備し、脱イオン水を含む静的な浴に浸漬した（図8における装置構成、しかし浸漬の間はバブリングを中止する）。オゾン濃度は、0から12ppm、温度は20、45そして70℃の間で変化させた。故意に、静的状態で（すなわち、オゾンを脱イオン水に飽和させた後、気体を流すのを止める）、1分洗浄し、パラメータの影響を調べる。主な結果を図12に示す。洗浄効率をオゾン濃度に対して、3つの異なる温度範囲において、プロットした。短い処理時間と静的条件（オゾンの利用が限定される）のため、除去は50%程度である。オゾン濃度当たりの除去効率は、温度を高くすると向上するが、検討した時間内における全除去量は、オゾン濃度を高くすると向上することがわかる。しかし、オゾンの溶解度は、温度とともに減少するが、処理効果は温度とともに向上する。

【0053】溶液におけるオゾン濃度、酸化力及び洗浄効果は、物理的状态に応じて最大にすることができる。米国特許第5464480号公報に開示された1つのプ

ロセスは、オゾンの溶解度を増加させるため、温度を下げて（冷蔵して）、水を処理している。この方法の不利な点は、反応性が低下し、反応速度が遅いため、処理時間が長くなる点である。オゾン濃度を高くする他の可能性としては、より効率の良い、オゾン発生器及び/又はオゾンを脱イオン水に移行させるオゾン拡散器を使うことである。しかし、上記の結果から、すべての効率化されたプロセスは、作業温度において、オゾン濃度を最大にすることを目指すべきである。この仮説を、図2及び図8の装置において、実際に示す。ここでは、気泡接触（下方の周囲、高い温度で）を備えた従来の浸漬と湿潤な気相プロセス（高い温度で）とが示されている。両方の装置構成については、上述されている。ポジレジストのウエハー（1.2nm）が10分間、いろいろな温度で（気泡）、又は80℃（気相）で処理に曝される。結果を図13に示す。気泡実験の溶解オゾン濃度（棒グラフ）と洗浄効率（線グラフとクロス）を示す。気泡実験の挙動に関しては、低温域では速度要因に規制され、また高温域ではオゾンの溶解度により規制されていることが理解できる。後者による規制を、周囲に湿潤なオゾンを存在させる実験により、緩和させることができる。ウエハーを湿潤な雰囲気中に曝すことにより、ウエハー上に薄い縮合層が形成される。周囲のオゾン気体は、連続して大量のオゾンを供給する（気体中では重量%、溶液中ではppm）。また、薄い縮合層は拡散律速を減少させ、寿命の短い反応性の高いオゾン成分がウエハー表面に到達し易くし、100%近い除去率をもたらす。重要なことは、湿潤でない気相プロセスでは、うまくいかないということである。

【0054】＜応用5：一連の洗浄における第1の工程＞本発明の他の応用は、オゾンと蒸留水とからなる混合物のシリコンに対する酸化力を用いたものである。従来、シリコンウエハーの洗浄は以下の連続した工程で行われていた。

工程1：シリコン表面に酸化物を成長させる。

工程2：酸化物を除去する。

工程3（必要に応じて）：親水的な表面が望ましい場合に、薄い絶縁酸化物層を成長させる。

工程4：シリコンウエハーを乾燥させる。

このような連続した工程に関する詳細は、「New Wet Cleaning Strategies for obtaining highly Reliable Thin Oxides」, M. Heyns et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 315, p. 35 (1993) に説明されている。他の刊行物にも、上記のような連続した工程によれば、高い除去効率が得られ、かつ金属の混入が低レベルであることが示されている。

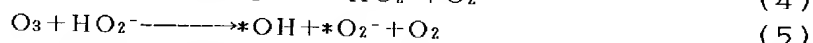
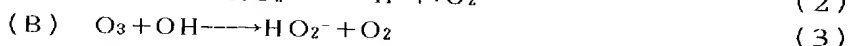
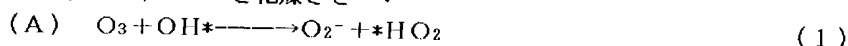
【0055】以下に示す上記と異なる連続した工程を行うことができる。

工程1: オゾンと水との混合物流体(液体又は気体)のシリコン酸化力を用いて、シリコン表面に酸化物を成長させる。流体は、さらに捕捉剤のような添加物を含む。

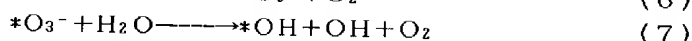
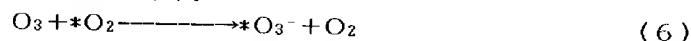
工程2: 単独又は塩酸等の添加物を含む希釈されたフッ酸洗浄剤中で酸化物を除去する。

工程3(必要に応じて): 親水的な表面が望ましい場合、希塩酸/オゾン混合物又はオゾンと水の混合物のようなオゾン化された混合物中で、薄い絶縁酸化物層を成長させる。

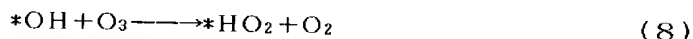
工程4: マラゴンニ型の乾燥又はシリコンウエハーの加熱を伴う乾燥工程によりシリコンウエハーを乾燥させ \*



【0057】さらに、オゾンの分解は、開始反応のタイプには関係なく、反応(6)と(7)を伴う。開始機構がイオンの分解であるかラジカルであるかに拘わらず、少※



【0058】上記のオゾン分解経路に加え、OHラジカル(反応(5)と(7)で形成される)が、反応経路(8)によりさらにオゾンを分解させる。また、反応生★



【0059】これらの分解機構は、中性又は塩基性の水性環境でのオゾンの消耗の説明に良いモデルである。しかし、酸性の場合、認められるオゾンの分解速度は、反応(1-4)において、水酸化物濃度から予想されるも ☆



【0060】反応(1-10)は、水性環境におけるオゾンの消耗を表わしている。しかし、酸化される化合物が存在すると、状況は複雑になるため、全体の概要を第14図に示す。オゾンの水溶液への移動は、溶解度により規制されるため、パージを行う時にオゾンの損失が生じる。1次反応は、酸化される溶質Mにより、オゾンが消費される。

【0061】これらの反応において、水の過酸化水素への酸化も起きる(結果として、 $H_2O_2 \longleftrightarrow H_2O + H^+$ の平衡が生じる)。この1次反応は、通常遅いため、オゾンは別の反応経路により分解し易い。たとえば、開始剤I( $OH, H_2O_2, \dots$ )とオゾンの反応により、1次ラジカル( $*OH$ )が生成し、それは除去されるか、又はさらにオゾンと反応し、さらに多くのラジカルを生成するか又は溶質Mのさらなる酸化に関与する。反応(1-10)と第14図を検討すると、オゾンの化学的性質は化学的に制御可能である(すなわち、添加物の選択的な添加により)。

【0062】上記の点から得られたオゾンに対する添加◆50

する。

この連続した工程は、ウェットベンチ、シングルタンク、スプレープロセッサ又はシングル-ウエハークリーニングツール等の反応容器又はタンクにおいて行うことができる。

【0056】〈オゾンの化学的性質に関する考察〉水溶液にオゾンを含む本発明を用いて得られた結果に関する、別の考えられる機構について説明する。水溶液におけるオゾンの分解は、塩基により触媒され、ラジカル

(A)又はイオンの(B)な開始機構に従う。

※なくとも、単位水酸化物イオン当たり3個のオゾン分子が分解することが理解される。

★成物が反応(2)、(6)及び(7)と結び付くことにより、連鎖反応が開始される。

☆のより速くなる。したがって、別の分解機構が必要である。この開始機構は、既に述べた反応(2)、(6)及び(7)と組み合わせて、反応式(9-11)に示される。

◆物の影響は、オーバーフロー浴における酸素/オゾンの気泡を減らすため、オゾン/水混合物がゴア(Gore)オゾンモジュール(膜を基材にしたミキサー)で調製されるオーバーフローの浴で示される。オーバーフロー浴の水の流量(20 l/min)、オゾン発生器を通ず酸素の流量(2 l/min)及びオゾンモジュールにおける圧力(1バール)が、浴における可能なオゾンレベルを決定する。これらの変数は、ここに記載された実験においては、所定の値で一定の保たれる。脱イオン水中のオゾンレベルは、薬品を添加する前、飽和の状態に常に保たれる。用いられるすべての薬品は、ペーカー製の試薬用酢酸(99%)を除いて、英国アッシュランド製である。反応速度の影響を減らすため、すべての実験は室温で行った。オービスフィア-ラボMOCA製電気化学式オゾンセンサーをオゾンの測定に用いた。

【0063】第15図に示すように、オーバーフローさせたタンクの中の脱イオン水中のオゾン濃度に対する酢酸の挙動は、オゾン飽和レベルにした後、酢酸(99%)10 mlを脱イオン水に添加、することにより、検

討されている。非常に速やかにオゾンレベルは、増加し始める。

【0064】〈オゾン処理された物質のレジスト除去効率に対する酢酸の影響〉間接的な酸化プロセスは、オゾン分解における連鎖を生長させるOHラジカルの存在に依存する(K. Sehested, H. Corfittzen, J. Holcman, J. Phys. Chem., 1992, 96, 1005-9)。G. AlderとR. Hill (J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 1984)によれば、OHラジカルが有機物の分解に主な原因である。排水処理プロセスに通常用いられる方法には、紫外線照射、pH又は過酸化水素の添加がある。そのようにして、OHラジカルを生成させている。

【0065】3つの異なる実験を行った。すなわち、まず、過酸化水素、次に酢酸に過酸化水素を添加する、最後に酢酸のみを添加する実験である。

【0066】オゾン処理した脱イオン水に過酸化水素を添加した場合の、シリコンウエハーからのポジレジストの除去効率への影響を表2に示した。添加される過酸化\*20

\*水素の濃度は、脱イオン水中の実際のオゾン濃度のオーダーである。50 $\mu$ l (英国アッシュランド製、30%)のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を7.5lタンクに添加した時は(0.08 mmol/l)、大きな影響が認められた。測定されたレジスト除去速度は、4分の1近くに減少した。さらにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加すると、レジスト除去効率はより低下し、ついには実質的に処理ができなくなる(2nm/minの除去速度)。これは、OHラジカルの量を増やすと、有機汚染物の除去速度が向上するという排水処理の場合とは、逆の結果である。排水処理において除去すべき有機物は、溶液の中に分散している。一方、我々の目的のためには、有機汚染物は、少なくとも半導体基板の1部を覆うような層の中に拘束されている必要がある。我々の目的にとっては、溶液の中の利用可能なオゾン及びオゾンによりもたらされる化合物の全体の量が問題なのではなく、むしろウエハー表面の近傍の有機物が拘束された層付近で発現する化学的活性が重要である。

【0067】

【表2】

| オゾン平均濃度<br>w-ppm | 添加した<br>過酸化水素量<br>(ml) | 添加した硝酸量<br>(ml) | レジスト除去速度<br>(nm/min) |
|------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| 48.0             | 0                      | 0               | 38.4                 |
| 37.0             | 0.05                   | 5.5             | 11.3                 |
| 30.9             | 0.05                   | 0               | 9.3                  |
| 24.7             | 0.1                    | 0               | 7.7                  |
| 4.5              | 0.5                    | 0               | 2.1                  |

【0068】したがって、この応用においては、OHラジカルにより触媒されるオゾンの分解機構は、形成されるOHラジカルの除去によりコントロールされる。捕捉剤は、他の成分による望ましくない影響を除くため、混合物又は他の系に添加される物質である。酢酸又は酢酸塩が、水性オゾン溶液の安定化剤である。第16図に、オゾン濃度に対する、酢酸及び過酸化水素の繰り返し添加(OHラジカルの生成促進)の協同効果を示す。時間t=0における添加(0.17mmol/l)にも拘わらず、脱イオン水が0.23mmol/lの酢酸のみで安定化されている場合、オゾン濃度はわずかに増加する。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を数回添加した(それぞれ0.17mmol/l)後でも、オゾンレベルは最初のスタート時のレベルより低下しない。このことから、酢酸が、OHラジカルで開始されるオゾンの連鎖分解を止めるのに、大きな効果を持つことがわかる。

【0069】少量の酢酸が添加された時の、オゾン処理した脱イオン水で10分間レジスト除去した時の実験結果を表3に示す、レジスト除去は処理時間10分として※50

※再計算され、除去速度(nm/min)で示されている。実験装置の問題で、測定されたオゾン濃度が全く定性的(オゾンセンサーと酸素/オゾン流の距離に再現性がない)であるということに注意する必要がある。0.02mmol/lから0.24mmol/lの酢酸をオゾン処理した脱イオン水に添加すると、添加しない比較プロセスと比べ50%程度レジスト除去効率が向上する。酢酸及び過酸化水素添加の協同効果をレジスト除去プロセスのために評価するとともに、表4に示す。これらの試験において、オゾン飽和後、脱イオン水は、まず、0.02mmol/lの酢酸を添加され、濃度の異なる過酸化水素が添加され、レジスト除去効率に対する効果が評価される。酢酸が存在している時、過酸化水素を添加すると、表2の効果と比べると弱いものではあるが、レジスト除去速度は低下する。また、酢酸を添加して得られる安定化効果は、溶液を酸性にした時の場合よりも強い(表2、硝酸を用いて)。

【0070】

【表3】

23

24

| オゾン平均濃度<br>w-ppm | 添加した<br>過酸化水素量<br>(ml) | 添加した酢酸量<br>(ml) | レジスト除去速度<br>(nm/min) |
|------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| 48.0             | 0                      | 0               | 38.4                 |
| 49.5             | 0                      | 0.1             | 47.1                 |
| 50.0             | 0                      | 1.1             | 51.1                 |
| 54.3             | 1                      | 1.1             | 34.2                 |

【0071】

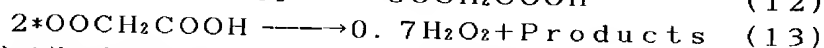
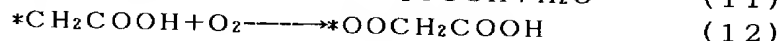
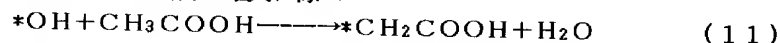
\*10\*【表4】

| オゾン平均濃度<br>w-ppm | 添加した<br>過酸化水素量<br>(ml) | 添加した酢酸量<br>(ml) | レジスト除去速度<br>(nm/min) |
|------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| 49.5             | 0                      | 0.1             | 47.1                 |
| 45.6             | 0.1                    | 0.1             | 21.9                 |
| 38.6             | 0.2                    | 0.1             | 18.1                 |
| 46.0             | 1.5                    | 0.1             | 22.3                 |

【0072】酢酸を添加することにより、脱イオン水中のオゾン濃度を高くすることができる。しかし、レジスト除去効率の向上は、酢酸添加によるオゾン濃度の増加のみによっては説明できない。図9に、レジスト除去処理効率数に対する酢酸添加の影響を示すが、それはオゾン濃度に対して規格化されている。処理効率は、酢酸添加とともに、増加していることがわかる。したがって、未知の機構が関与していると考えられる。

【0073】

【発明の効果】有機物は、廃水処理の場合のように均一に溶液の中に分散しているのではなく、シリコン表面の層の中に閉じ込められている。溶解しているオゾン (t. 1/2 = 20 min) と反応性の高いオゾン種の短い寿命を考えると、廃水処理におけるオゾンの知識は、我々の応用には適用することはできない。有機物を確実に除※



反応(13)で形成される他の生成物には、ホルムアルデヒド、グリオキシル酸、グリコール酸及び有機過酸化物がある。

【0075】酢酸フリーラジカル(反応(11))とレジスト表面との反応は、レジスト表面をオゾンと反応し易くするかもしれない。この反応は、水素原子の引き抜き反応を含み、不飽和結合を形成させる。この不飽和結合は、分子状オゾンと反応する。2番目に、レジスト表面に非常に近いところでフリーのOHラジカルを除去する。その結果、反応(11-13)により、たとえばH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成する。そして今度は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がレジスト表面の非常に近くに、コントロールされ局在化した”より強★50

※去するためには、ウエハー近傍の有機物の拘束された層の付近で十分な化学的活性(反応性の高いオゾンを利用できること)が必要である。シリコンウエハー上の有機物の除去効率は、温度、オゾン濃度及び酢酸の添加に非常に影響される。温度とオゾン濃度の必要条件は、上記の湿潤なオゾン気体相の実験条件を満たしている。ウエハーを湿潤な雰囲気に曝すことにより、ウエハー表面に薄い縮合層が形成される。周囲のオゾン気体相により、薄い縮合層を通してシリコン表面の有機汚染物に向けて連続してオゾンが供給される。また、気泡実験において、気泡を含むオゾンが有機汚染物の拘束された層に常に接触している。

【0074】酸化された酢酸溶液でOHラジカルが除去されると、以下に示す反応によりH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成する。

★力な酸化力”(OHラジカル)を生成させる。

【図面の簡単な説明】

【図1】深いVIAエッチ構造を示す概略図である。

【図2】過度にAIエッチングされたVIA構造を示す概略図である。

【図3】気相プロセスにおいて用いられる装置構成を示す図である。

【図4】洗浄処理前のVIA構造を示すSEM写真である。

【図5】45分間O<sub>2</sub>ドライストリップ後のVIA構造を示すSEM写真である。

【図6】本発明の好ましい実施形態の方法に10分間

曝した図1の深いVIA構造を示すSEM写真である。

【図7】 本発明の好ましい実施形態の方法に10分間曝した図2の過度にA1エッチングされたVIA構造のSEM写真である。

【図8】 液相プロセスにおいて用いられる装置構成を示す図である。

【図9】 酢酸濃度とポジ及びネガレジストの除去におけるレジスト除去工程の効率数の関係を示すグラフである。

【図10】 主たるパラメータのポジレジスト除去速度に対する影響を示すグラフである。

【図11】 主たるパラメータのポジレジスト除去工程

の効率数への影響を示すグラフである。

【図12】 静的システムにおける温度とオゾン濃度とレジスト除去効率との関係を示すグラフである。

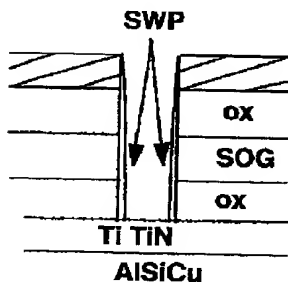
【図13】 気泡又は湿潤気相工程における温度とオゾン濃度とレジスト除去効率との関係を示すグラフである。

【図14】 水性オゾンにおける可能な反応式を示す。

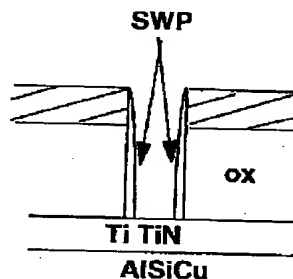
【図15】 オーバーフロータンクにおけるOHラジカル捕捉のオゾン濃度に対する影響を示すグラフである。

【図16】 酢酸添加した脱イオン水に、繰り返し過酸化水素を添加した時の影響を示すグラフである。

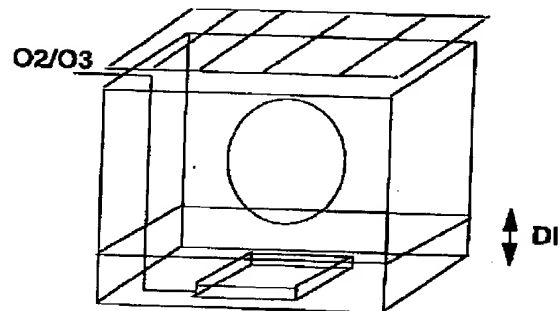
【図1】



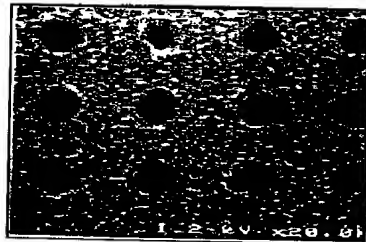
【図2】



【図3】



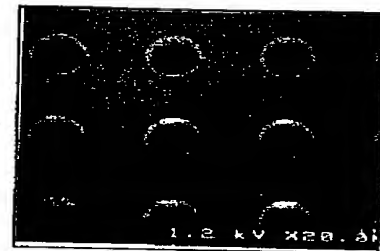
【図4】



【図5】



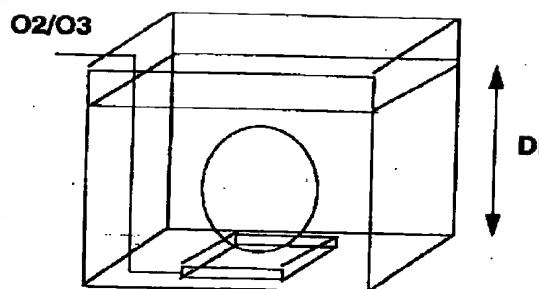
【図6】



【図7】

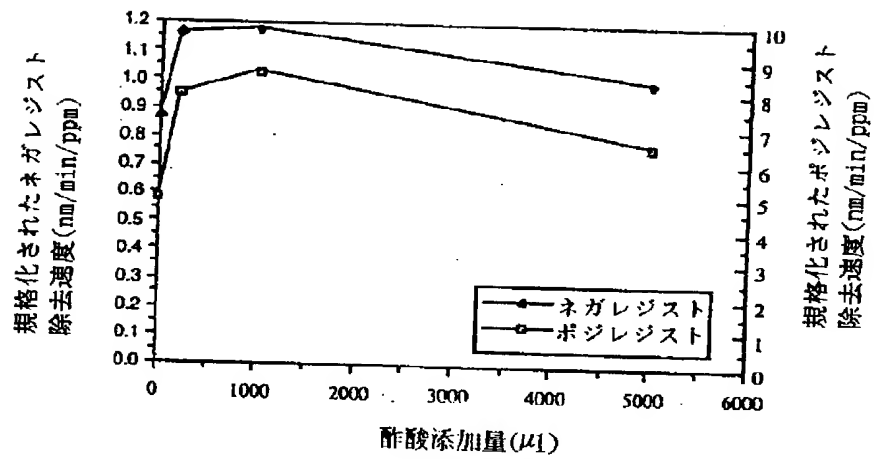


【図8】

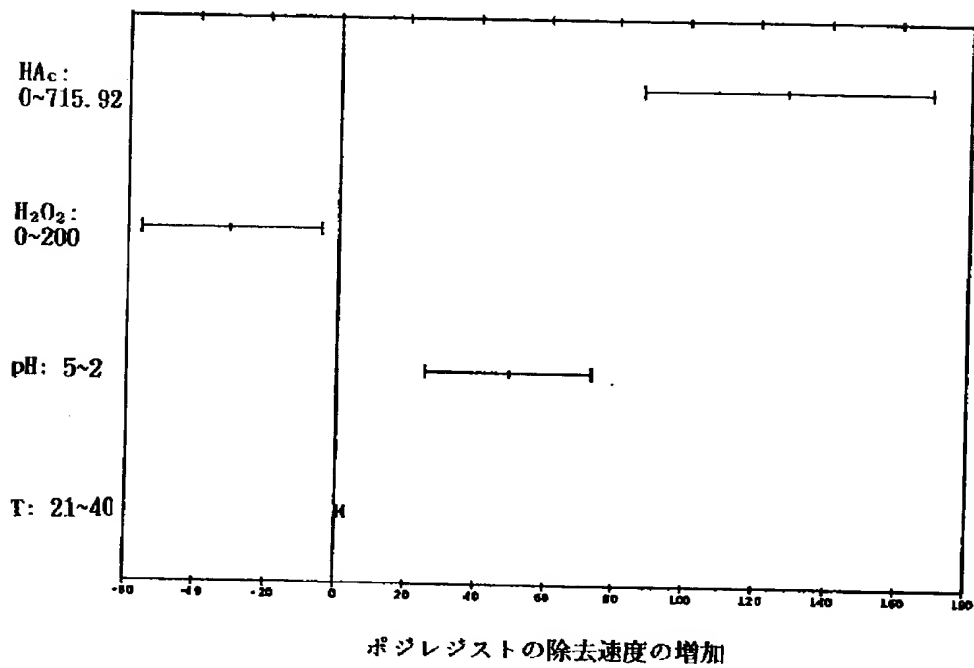




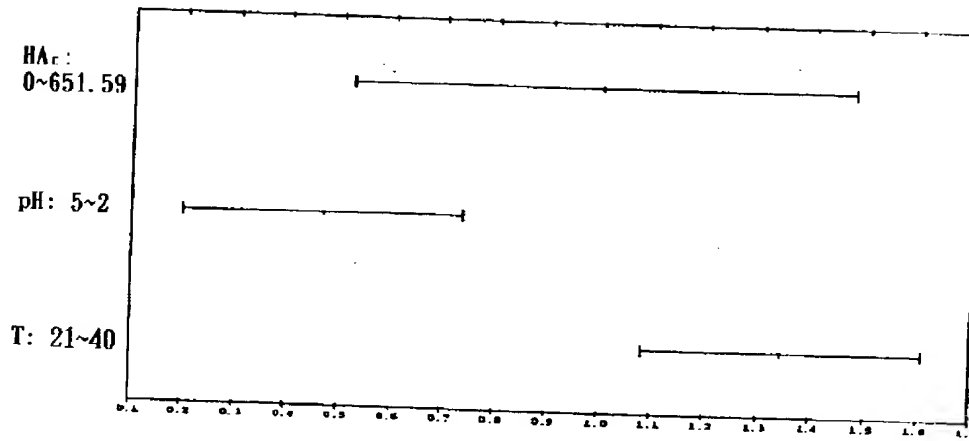
【図9】



【図10】

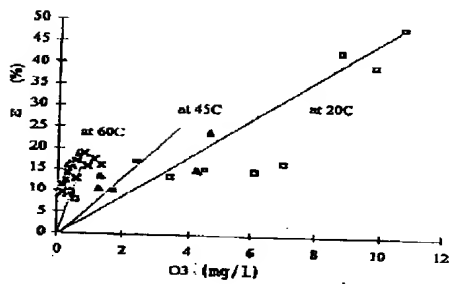


【図11】

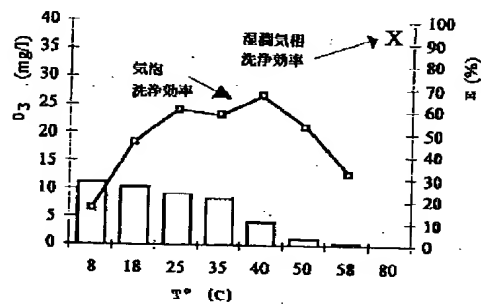


変換されたポリレジストの除去効率の増加

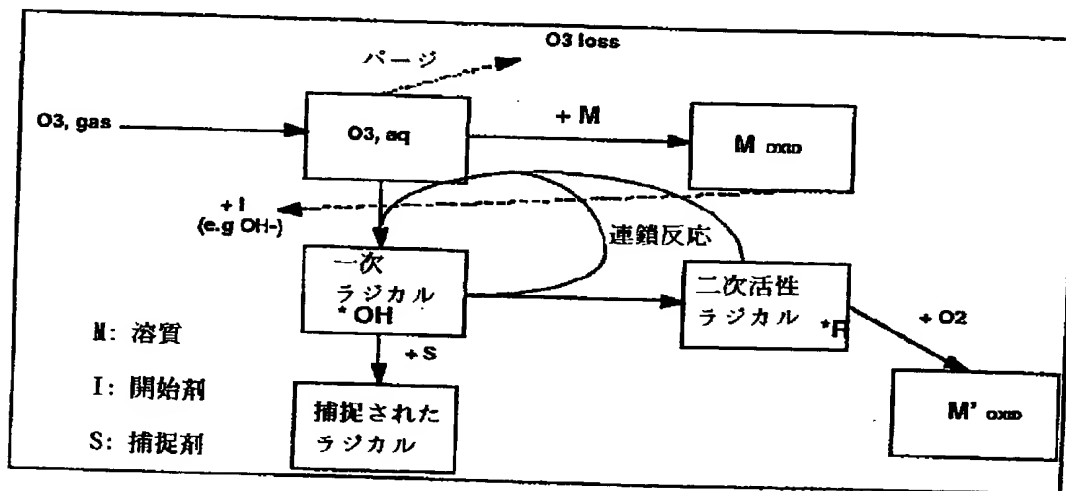
【図12】



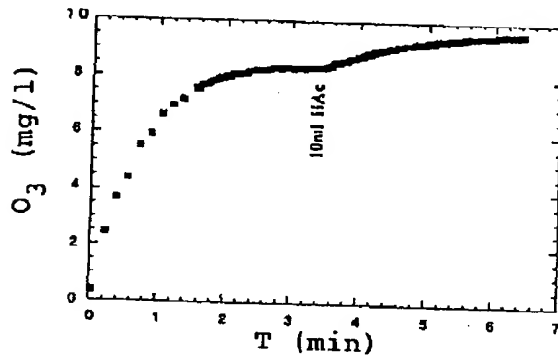
【図13】



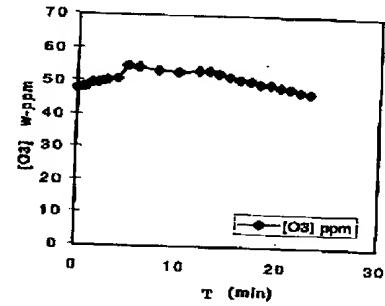
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 ステファン・デ・ヘント  
ベルギー、ベ－2110ウェイネヘム、リッ  
ダー・グスターフ・ファン・ハフレ・ラー  
ン10番

(72)発明者 ベーター・スネー  
ベルギー、ベ－3001ウェルテムーバイセ  
ム、ネクヴィンケルストラート21／2番

(72)発明者 マルク・メーリス  
ベルギー、ベ－3140ケールベルヘン、デ  
ー・リーケンスラーン27番

(72)発明者 ボウル・メルテンス  
ベルギー、ベ－3150ハーフト、ベフェル  
デイク23番

(72)発明者 マルク・ヘインス  
ベルギー、ベ－3210リンデン、メレルネ  
スト14番

## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

|  |   |
|--|---|
| (19) 【発行国】<br>日本国特許庁 (J P)                     | (19)[ISSUING COUNTRY]<br>Japanese Patent Office (JP)  |
| (12) 【公報種別】<br>公開特許公報 (A)                      | Laid-open (kokai) patent application number (A)   |
| (11) 【公開番号】<br>特開平 1 1 - 2 1 9 9 2 6           | (11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER]<br>Unexamined Japanese Patent 11-219926                                |
| (43) 【公開日】<br>平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 8 月 1 0 日   | (43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]<br>August 10th, Heisei 11 (1999)                                      |
| (54) 【発明の名称】<br>半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法           | (54)[TITLE]<br>The removal method of the organic contaminant from the semiconductor substrate surface |
| (51) 【国際特許分類第 6 版】<br>H01L 21/304 645          | (51)[IPC]<br>H01L 21/304 645  |
| 【 F I 】<br>H01L 21/304 645 B                   | [FI]<br>H01L 21/304 645 B   |
| 【審査請求】<br>未請求                                  | [EXAMINATION REQUEST]<br>UNREQUESTED  |
| 【請求項の数】 6 1                                    | [NUMBER OF CLAIMS] 61   |
| 【出願形態】 O L                                     | [Application form] O L  |
| 【全頁数】 1 7                                      | [NUMBER OF PAGES] 17  |
| (21) 【出願番号】<br>特願平 1 0 - 3 3 1 5 5 5           | (21)[APPLICATION NUMBER]<br>Japanese Patent Application No. 10-331555                                 |
| (22) 【出願日】<br>平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 1 1 月 2 0 日 | (22)[DATE OF FILING]<br>November 20th, Heisei 10 (1998)   |

(31)【優先権主張番号】

60/066261

(31)[PRIORITY FILING NUMBER]

60/066261

(32)【優先日】

1997年11月20日

(32)[DATE OF EARLIEST CLAIMED PRIORITY]

November 20th, 1997

(33)【優先権主張国】

米国 (US)

(33)[COUNTRY OF EARLIEST PRIORITY]

USA (US)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

591060898

[ID CODE]

591060898

【氏名又は名称】

アンテルユニヴェルシテール・  
ミクロエレクトロニカ・サン  
トリュム・ヴェー・ゼッド・ド  
ゥブルヴェINTERUNIVERSITAIR  
ELEKTRONICA CENTRUM VZW

MICRO-

【氏名又は名称原語表記】

INTERUNIVERSIT  
AIR MICRO-ELEK  
TRONICA CENTRU  
M VZW

[Name or name original word notation]

INTERUNIVERSITAIR  
ELEKTRONICA CENTRUM VZW

MICRO-

【住所又は居所】

ベルギー、ベーク 3001ルー  
ヴァン、カペルドリーフ 75番

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

ステファン・デ・ヘント

Stefan De Gendt

【住所又は居所】

ベルギー、ベーク 2110ウェ  
イネヘム、リッダー・グスター  
フ・ファン・ハフレ・ラーン 1  
0番

[ADDRESS]



(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 ペーター・スネー

Peter Snee

【住所又は居所】

[ADDRESS]

ベルギー、ベーク 3001 ウェ  
ルテム・バイセム、ネクヴィン  
ケルストラート 21 / 2 番

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 マルク・メーリス

Marc Melis

【住所又は居所】

[ADDRESS]

ベルギー、ベーク 3140 ケー  
ルベルヘン、デー・リーケンス  
ラン 27 番

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 ポウル・メルテンス

Paul Mertens

【住所又は居所】

[ADDRESS]

ベルギー、ベーク 3150 ハー  
フト、ベフェルデイク 23 番

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 マルク・ヘインス

Marc Heyns

【住所又は居所】

[ADDRESS]

ベルギー、ベーク 3210 リン  
デン、メレルネスト 14 番

(74)【代理人】

(74)[PATENT AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】  
青山 葆 (外2名)

Shigeru Aoyama (et al.)

(57) 【要約】

(57) [SUMMARY]

【課題】

半導体基板作製に係るあらゆるプロセスで生成するフォトリソスト、レジスト残留物そしてドライエッチング残留物等の有機汚染物を半導体基板表面から除去する方法を提供する。

【解決手段】

半導体基板をタンクの中に置き、そのタンクを液体又は気体のような流体で満たす。気体を用いる気相プロセスでは、水蒸気、オゾン及び捕捉剤として働く添加物とからなる気体混合物を用いる。液体を用いる液相プロセスでは、水、オゾン及び捕捉剤として働く添加物とからなる液体混合物を用い、液体の沸点以下の温度に保つ。

[SUBJECT]

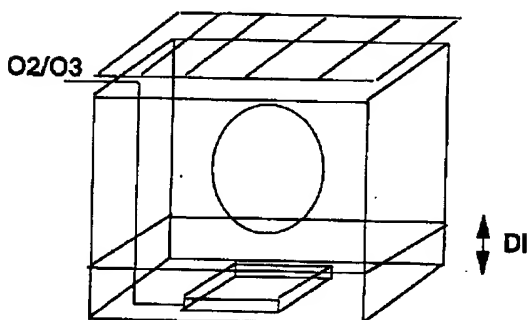
The method of removing organic contaminants, such as the photoresist, the resist residue, the dry etching residue, etc. which are formed in all the processes based on semiconductor substrate preparation, from the semiconductor substrate surface is provided.

[SOLUTION]

A semiconductor substrate is put in a tank and the tank is filled with a liquid or the fluid like a gas.

In the gaseous phase process using a gas, the gaseous mixture which consists of the additive which works as water vapour, ozone, and a scavenger is used.

In the liquid phase process using a liquid, it maintains at the temperature less than the boiling point of a liquid using the liquid mixture which consists of the additive which works as water, ozone, and a scavenger.



## 【特許請求の範囲】

## 【CLAIMS】

## 【請求項 1】

半導体基板をタンクの中に保持する工程と、上記タンクを水蒸気、オゾン及び捕捉剤として働く添加物からなる気体混合物で満たす工程とを含む半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法。

## 【CLAIM 1】

The process which holds a semiconductor substrate in a tank.

And, the process which fills an above tank with the gaseous mixture which consists of the additive which works as water vapour, ozone, and a scavenger The removal method of the organic contaminant from the semiconductor substrate surface containing an above.

## 【請求項 2】

さらに、上記混合物に酸素、窒素及びアルゴンからなる群から選ばれた気体を添加する工程を含む請求項 1 記載の除去方法。

## 【CLAIM 2】

Furthermore, the removal method of the Claim 1 containing the process which adds the gas chosen out of the group which becomes an above mixture from oxygen, nitrogen, and argon.

## 【請求項 3】

上記有機汚染物が、上記半導体基板の少なくとも一部を覆う、拘束された層からなる請求項 1 記載の除去方法。

## 【CLAIM 3】

The removal method of the Claim 1 when an above organic contaminant covers the at least one part of an above semiconductor substrate and which it becomes from the constrained layer.

## 【請求項 4】

上記拘束された層が、単分子層以下から  $1 \mu\text{m}$  の範囲の厚さを有する請求項 3 記載の除去方法。

## 【CLAIM 4】

The removal method of Claim 3 that the layer by which the above constraint was carried out has the thickness of the range of  $1 \mu\text{m}$  from a less than unimolecular layer.

## 【請求項 5】

上記気体混合物が上記半導体基板と接触する請求項 1 記載の除去方法。

## 【CLAIM 5】

The removal method of Claim 1 which an above gaseous mixture contacts with an above semiconductor substrate.

## 【請求項 6】

上記添加物が OH ラジカル捕捉剤として働く請求項 1 記載の除去方法。

## 【CLAIM 6】

The removal method of the Claim 1 which an above additive commits as an OH radical scavenger.

## 【請求項 7】

上記添加物が、カルボン酸、リ

## 【CLAIM 7】

The removal method of Claim 1 that an above

ン酸及びそれらの塩からなる群から選ばれる請求項 1 記載の除去方法。

additive is chosen out of the group which consists of a carboxylic acid, phosphoric acid, and their salts.

**【請求項 8】**

上記添加物が酢酸である請求項 7 記載の除去方法。

**[CLAIM 8]**

The removal method of Claim 7 an above additive is acetic acid.

**【請求項 9】**

上記気体混合物における上記添加物の比率が 10 モル重量%以下である請求項 1 記載の除去方法。

**[CLAIM 9]**

The removal method of Claim 1 the ratio of the above additive in an above gaseous mixture is 10 molweight% or less.

**【請求項 10】**

上記気体混合物における上記添加物の比率が 1 モル重量%以下である請求項 9 記載の除去方法。

**[CLAIM 10]**

The removal method of Claim 9 description the ratio of the above additive in an above gaseous mixture is 1 molweight% or less.

**【請求項 11】**

上記気体混合物における上記添加物の比率が 0.5 モル重量%以下である請求項 10 記載の除去方法。

**[CLAIM 11]**

The removal method of Claim 10 description the ratio of the above additive in an above gaseous mixture is 0.5 molweight% or less.

**【請求項 12】**

上記気体混合物における上記添加物の比率が 0.1 モル重量%以下である請求項 11 記載の除去方法。

**[CLAIM 12]**

The removal method of Claim 11 description the ratio of the above additive in an above gaseous mixture is 0.1 molweight% or less.

**【請求項 13】**

さらに、溶液で上記半導体基板を濯ぐ工程を含む請求項 1 記載の除去方法。

**[CLAIM 13]**

Furthermore, the removal method of the Claim 1 containing the process which rinses an above semiconductor substrate with a solution.

**【請求項 14】**

上記濯ぐ工程に用いる溶液が脱イオン水である請求項 13 記載の除去方法。

**[CLAIM 14]**

The removal method of Claim 13 description the solution used for the process rinsed the account of a top is a deionised water.

**【請求項 15】**

**[CLAIM 15]**

さらに、上記溶液が、塩酸、フッ酸、硝酸、二酸化炭素及びオゾンからなる群から選ばれた少なくとも一つの溶液を含む請求項 14 記載の除去方法。

**【請求項 16】**

上記溶液をメガソン超音波攪拌する請求項 14 記載の除去方法。

**【請求項 17】**

さらに、上記タンクに水と上記添加物からなる液体を、上記タンクにおける液面が上記半導体基板の下になるように満たす工程と、上記液体を加熱する工程とを含む請求項 1 記載の除去方法。

**【請求項 18】**

オゾンで上記タンクを満たす工程を含む請求項 17 記載の除去方法。

**【請求項 19】**

オゾンを上記液体にバブリングする請求項 18 記載の除去方法。

**【請求項 20】**

上記液体の温度が、16℃から99℃の間である請求項 17 記載の除去方法。

**【請求項 21】**

上記液体の温度が、20℃から90℃の間である請求項 20 記載の除去方法。

**【請求項 22】**

上記液体の温度が、60℃から

Furthermore, the removal method of the Claim 14 description containing at least one solution with which the above solution was chosen out of the group which consists of hydrochloric acid, a hydrofluoric acid, nitric acid, carbon dioxide, and ozone.

**[CLAIM 16]**

The removal method of the Claim 14 description which carries out the megason ultrasonic wave stir of the above solution.

**[CLAIM 17]**

Furthermore, the process with which the liquid which becomes an above tank from water and an above additive is filled so that the liquid level in an above tank may become the bottom of an above semiconductor substrate.

And the process heat an above liquid. The removal method of the Claim 1 containing an above.

**[CLAIM 18]**

The removal method of the Claim 17 description containing the process which fills an above tank with ozone.

**[CLAIM 19]**

The removal method of the Claim 18 description which carries out bubbling of ozone to an above liquid.

**[CLAIM 20]**

The removal method of Claim 17 description the temperature of an above liquid is between 16 to 99 degree C.

**[CLAIM 21]**

The removal method of Claim 20 description the temperature of an above liquid is between 20 to 90 degree C.

**[CLAIM 22]**

The removal method of Claim 21 description the temperature of an above liquid is between 60 to

80℃の間である請求項21記載の除去方法。

【請求項23】  
水蒸気が飽和水蒸気である請求項1記載の除去方法。

**[CLAIM 23]**  
The removal method of Claim 1 water vapour is a saturated steam.

【請求項24】  
上記混合物中のオゾン濃度が10モル重量%以下である請求項1記載の除去方法。

**[CLAIM 24]**  
The removal method of Claim 1 the ozone concentration in an above mixture is 10 molweight% or less.

【請求項25】  
上記混合物の温度が150℃以下で上記半導体基板の温度より高い請求項1記載の除去方法。

**[CLAIM 25]**  
The removal method of the Claim 1 at 150 degree C or less with the temperature of an above mixture and higher than the temperature of an above semiconductor substrate.

【請求項26】  
上記半導体基板がシリコンウェハーである請求項1記載の除去方法。

**[CLAIM 26]**  
The removal method of Claim 1 an above semiconductor substrate is a silicon wafer.

【請求項27】  
半導体基板の少なくとも片側に、水、オゾン及び捕捉剤として働く添加物を含む液体を接触させる工程と、上記液体をその沸点以下の温度に保つ工程とからなる半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法。

**[CLAIM 27]**  
It is a contacting process the liquid of a semiconductor substrate which contains in one side at least water, ozone, and the additive which works as scavenger.

And, the removal method of the organic contaminant from the semiconductor substrate surface which consists of the process which maintains an above liquid at the temperature less than the boiling point.

【請求項28】  
上記温度が100℃以下である請求項27記載の除去方法。

**[CLAIM 28]**  
The removal method of Claim 27 description above temperature is 100 degree C or less.

【請求項29】  
上記液体を、上記半導体基板の少なくとも片側に噴霧する請求項27記載の除去方法。

**[CLAIM 29]**  
The removal method of the Claim 27 description which sprays an above liquid at least one side of an above semiconductor substrate.

【請求項30】

**[CLAIM 30]**  
The removal method of Claim 27 description



上記温度が16℃から99℃の間である請求項27記載の除去方法。

above temperature is between 16 to 99 degree C.

**【請求項31】**

上記温度が20℃から90℃の間である請求項30記載の除去方法。

**[CLAIM 31]**

The removal method of Claim 30 description above temperature is between 20 to 90 degree C.

**【請求項32】**

上記温度が60℃から80℃の間である請求項31記載の除去方法。

**[CLAIM 32]**

The removal method of Claim 31 description above temperature is between 60 to 80 degree C.

**【請求項33】**

上記液体をメガソン超音波攪拌する請求項27記載の除去方法。

**[CLAIM 33]**

The removal method of the Claim 27 description which carries out the megason ultrasonic wave stir of the above liquid.

**【請求項34】**

上記液体にオゾンをバブリングする請求項27記載の除去方法。

**[CLAIM 34]**

The removal method of the Claim 27 description which carries out bubbling of ozone to an above liquid.

**【請求項35】**

上記有機汚染物が、上記半導体基板の少なくとも一部を覆う拘束された層からなる請求項27記載の除去方法。

**[CLAIM 35]**

The removal method of Claim 27 description that an above organic contaminant consists of the constrained layer which covers the at least one part of an above semiconductor substrate.

**【請求項36】**

上記拘束された層が、単分子層以下から1mmの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項35記載の除去方法。

**[CLAIM 36]**

The layer by which the above constraint was carried out has the thickness of the range of 1 mm less than from a unimolecular layer.

A removal method of Claim 35 description characterised by the above-mentioned.

**【請求項37】**

上記添加物がOHラジカル捕捉剤として働く請求項27記載の除去方法。

**[CLAIM 37]**

The removal method of the Claim 27 description which an above additive commits as an OH radical scavenger.

**【請求項38】**

**[CLAIM 38]**

The removal method of Claim 27 description

上記添加物が、カルボン酸、リン酸及びそれらの塩からなる群から選ばれる請求項 27 記載の除去方法。

that an above additive is chosen out of the group which consists of a carboxylic acid, phosphoric acid, and their salts.

**【請求項 39】**

上記添加物が酢酸である請求項 38 記載の除去方法。

**[CLAIM 39]**

The removal method of Claim 38 description an above additive is acetic acid.

**【請求項 40】**

上記液体中の上記添加物の比率が 1 モル重量%以下である請求項 27 記載の除去方法。

**[CLAIM 40]**

The removal method of Claim 27 description the ratio of the above additive in an above liquid is 1 molweight% or less.

**【請求項 41】**

上記液体中の上記添加物の比率が 0.5 モル重量%以下である請求項 40 記載の除去方法。

**[CLAIM 41]**

The removal method of Claim 40 description the ratio of the above additive in an above liquid is 0.5 molweight% or less.

**【請求項 42】**

上記液体中の上記添加物の比率が 0.1 モル重量%以下である請求項 41 記載の除去方法。

**[CLAIM 42]**

The removal method of Claim 41 description the ratio of the above additive in an above liquid is 0.1 molweight% or less.

**【請求項 43】**

オゾンの気泡が上記有機汚染物に接触する請求項 27 記載の除去方法。

**[CLAIM 43]**

The removal method of Claim 27 description which the bubble of ozone contacts to an above organic contaminant.

**【請求項 44】**

さらに、上記半導体基板を溶液で濯ぐ工程を含む請求項 27 記載の除去方法。

**[CLAIM 44]**

Furthermore, the removal method of the Claim 27 description containing the process which rinses an above semiconductor substrate with a solution.

**【請求項 45】**

上記濯ぐ工程に用いる溶液が脱イオン水である請求項 44 記載の除去方法。

**[CLAIM 45]**

The removal method of Claim 44 description the solution used for the process rinsed above-mentioned is a deionised water.

**【請求項 46】**

さらに、上記溶液が、塩酸、フッ酸、硝酸、二酸化炭素及びオ

**[CLAIM 46]**

Furthermore, the removal method of the Claim 45 description containing at least one solution with which the above solution was chosen out of

ゾンからなる群から選ばれた少なくとも一つの溶液を含む請求項 4 5 記載の除去方法。

**【請求項 4 7】**

上記溶液をメガソン超音波攪拌する請求項 4 4 記載の除去方法。

**【請求項 4 8】**

上記半導体基板がシリコンウエハーである請求項 2 7 記載の除去方法。

**【請求項 4 9】**

半導体基板をタンクの中に保持する工程と、上記タンクを水、オゾン及び捕捉剤として働く添加物からなる流体で満たす工程を含む半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法であって、上記流体中の上記添加物の割合が 1 モル重量%以下である半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法。

**【請求項 5 0】**

上記半導体基板の少なくとも片側を上記液体の霧に接触させる請求項 2 7 記載の除去方法。

**【請求項 5 1】**

半導体基板をタンクの中に保持する工程と、水とオゾンとからなる流体混合物で上記タンクを満たし、上記半導体基板表面に酸化物を成長させる工程と、酸化物を除去する工程と、シリコンウエハーを乾燥する工程とからなる半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法。

the group which consists of hydrochloric acid, a hydrofluoric acid, nitric acid, carbon dioxide, and ozone.

**[CLAIM 47]**

The removal method of the Claim 44 description which carries out the megason ultrasonic wave stir of the above solution.

**[CLAIM 48]**

The removal method of Claim 27 description an above semiconductor substrate is a silicon wafer.

**[CLAIM 49]**

The process which holds a semiconductor substrate in a tank.

And, the process which fills an above tank with the fluid which consists of water, ozone, and the additive which works as scavenger It is the removal method of the organic contaminant from the semiconductor substrate surface containing an above, comprised such that the removal method of the organic contaminant from the semiconductor substrate surface the ratio of the above additive in an above fluid is 1 molweight% or less.

**[CLAIM 50]**

The removal method of the Claim 27 description of an above semiconductor substrate which makes the fog of an above liquid contact one side at least.

**[CLAIM 51]**

The process which holds a semiconductor substrate in a tank.

And, the process which an above tank is filled with the fluid mixture which consists of water and ozone, and grows up an oxide into the above semiconductor substrate surface.

And, the process which removes an oxide.

And, the process which dries a silicon wafer The removal method of the organic contaminant from the semiconductor substrate surface which consists of an above.

**【請求項 5 2】**

上記流体混合物が、気体、液体、水蒸気、蒸気及びそれらの混合物からなる群から選ばれた少なくとも一つを含む請求項 5 1 記載の除去方法。

**【請求項 5 3】**

さらに、上記ウェハーを乾燥する工程の前に、上記ウェハー上に薄い絶縁酸化物層を成長させる工程を含む請求項 5 1 記載の除去方法。

**【請求項 5 4】**

上記薄い絶縁酸化物層を成長させる工程を、希塩酸とオゾンとの混合物中で行う請求項 5 3 記載の除去方法。

**【請求項 5 5】**

上記酸化物を除去する工程を、塩酸等の添加物を含有する又は含有しない希フッ酸溶液中で行う請求項 5 1 記載の除去方法。

**【請求項 5 6】**

さらに、上記流体混合物が、捕捉剤として働く添加物を含む請求項 5 1 記載の除去方法。

**【請求項 5 7】**

さらに、上記溶液が、酢酸及び硝酸からなる群から選ばれた少なくとも一つの酸を含む請求項 5 6 記載の除去方法。

**【請求項 5 8】**

半導体基板をタンクに保持する工程と、水とオゾンとの混合物からなる気体混合物で上記タン

**[CLAIM 52]**

The removal method of the Claim 51 description containing the at least one as which the above fluid mixture was chosen out of the group which consists of a gas, a liquid, water vapour, steam, and their mixtures.

**[CLAIM 53]**

Furthermore, the removal method of the Claim 51 description containing the process which grows up an insulated oxide layer thin on an above wafer before the process which dries an above wafer.

**[CLAIM 54]**

The removal method of the Claim 53 description which performs the process which grows up an above-mentioned thin insulated oxide layer, in the mixture of the diluted hydrochloric acid and ozone.

**[CLAIM 55]**

The removal method of the Claim 51 description performed in the diluted hydrofluoric acid solution which contains additives, such as hydrochloric acid, or does not contain the process which removes an above oxide.

**[CLAIM 56]**

Furthermore, the removal method of Claim 51 description that an above fluid mixture contains the additive which works as a scavenger.

**[CLAIM 57]**

Furthermore, the removal method of the Claim 56 description containing at least one acid with which the above solution was chosen out of the group which consists of acetic acid and nitric acid.

**[CLAIM 58]**

The process which holds a semiconductor substrate on a tank.

And, the process which an above tank is filled

クを満たし、上記半導体基板上に酸化物を成長させる工程と、上記酸化物を除去する工程と、上記半導体基板を乾燥させる工程とからなる半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法。

**【請求項 59】**

さらに、上記半導体基板を乾燥する前に、上記半導体基板上に薄い絶縁酸化物層を成長させる請求項 58 記載の除去方法。

**【請求項 60】**

上記薄い絶縁酸化物層を成長させる工程を、希塩酸とオゾンとの混合物中で行う請求項 59 記載の除去方法。

**【請求項 61】**

上記薄い絶縁酸化物層を、希塩酸等の添加物を含有する又は含有しない希フッ酸溶液中で行う請求項 58 記載の除去方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、半導体基板表面からの有機汚染物の除去方法に関する。本発明は、さらに複数の連続した洗浄処理、又はVIAエッチングや他のエッチング処理後の洗浄等の多くの応用に対する本発明の方法の利用に関する

with the gaseous mixture which consists of the mixture of water and ozone, and grows up an oxide on an above semiconductor substrate.

And, the process which removes an above oxide.

And, the process which dries an above semiconductor substrate. The removal method of the organic contaminant from the semiconductor substrate surface which consists of an above.

**[CLAIM 59]**

Furthermore, the removal method of the Claim 58 description which grows up a thin insulated oxide layer on an above semiconductor substrate before drying an above semiconductor substrate.

**[CLAIM 60]**

The removal method of the Claim 59 description which performs the process which grows up an above-mentioned thin insulated oxide layer, in the mixture of the diluted hydrochloric acid and ozone.

**[CLAIM 61]**

The removal method of the Claim 58 description performed in the diluted hydrofluoric acid solution which contains additives, such as the diluted hydrochloric acid, or does not contain an above-mentioned thin insulated oxide layer.

**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]****[0001]****[TECHNICAL FIELD]**

This invention relates to the removal method of the organic contaminant from the semiconductor substrate surface.

This invention relates to use of the method of this invention with respect to many application of several the continuous washing processes or VIA etchings, the washing after the other etching process, etc. further.

る。

【0002】

【従来の技術】

酸化、堆積又は成長プロセス等の様々なプロセス工程の前に行われる半導体基板表面の調製が、半導体技術における最も重要な問題の一つになってきた。0.5ミクロン及び0.25ミクロン以下のデザインルールの急速な普及とともに、微小な粒子と低レベルの汚染又は不純物 ( $\sim 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>、そしてそれ以下) がプロセスの歩止りに重大な影響を及ぼす。半導体基板表面から除去されるべき汚染物には、金属不純物、粒子及び有機物がある。半導体基板表面の異物の汚染レベルを低減するのに通常用いられる方法は、薬品溶液にウエーハを浸漬する方法である。

【0003】

有機物は、半導体ウエーハの表面から除去されなくてはならない汚染物の一つである。前洗浄段階においては、吸収された有機分子がウエーハ表面と洗浄用薬品との接触を妨げるため、不均一なエッチングやウエーハ表面の不均一な洗浄の原因となる。汚染のないウエーハ表面を実現するためには、有機不純物は他のウエーハ洗浄プロセスの前に除去されなくてはならない。従来の湿式洗浄プロセスは、有機物を除去するための硫酸過酸化混合物 (SPM) の利用を

[0002]

[PRIOR ART]

The preparation on the surface of a semiconductor substrate performed before various process processes, such as oxidation, deposition, or a growth process, has become one of the most important problems in a semiconductor technique.

With rapid propagation of a design rule (0.5 microns and 0.25 microns or less), Micro particle and low level contamination or the impurities ( $\sim 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>, and less than it) influences seriously for the ratio of a process.

There are a metal impurity, a particle, and an organic substance in the contaminant which it should remove from the semiconductor substrate surface.

The method usually used for reducing the contamination level of the foreign material on the surface of a semiconductor substrate is the method of immersing a wafer to a chemical solution.

[0003]

An organic substance is one of the contaminants which it must remove from the surface of a semiconductor wafer.

In a pre-washing step, in order that the absorbed organic molecule may prevent a contact with the wafer surface and the chemical for washing, it becomes the cause of an unhomogeneous etching or the unhomogeneous washing on the surface of a wafer.

Since to realize the wafer surface without contamination, it must remove organic impurities before the other wafer washing process.

The conventional wet washing process contains use of the sulfuric acid peroxide mixture (SPM) for removing an organic



含む。しかし、SPMは高価な薬品を使用し、そして高温で用いる必要があり、また化学廃棄物処理の問題を引き起こす。

#### 【0004】

有機汚染の他の発生源は、標準的なICプロセスの流れにおいても起こる。その例としては、半導体基板の上の堆積されるフォトリソ層又はフルオロカーボンポリマーの残留物がある。フルオロカーボンポリマーの残留物は、半導体（シリコン）半導体基板をドライな酸化エッチング処理した時にできる。通常のフルオロカーボン気体を用いる酸化エッチングでは、垂直の側壁プロファイルとフォトリソマスクと下層膜に対するエッチングの選択性を高めるために、ポリマーを意図的に生成させる。 $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 系におけるエッチング選択性は、フルオロカーボンを基剤とするポリマーの生成を通じて特定のプロセス条件で達成される。重合反応は、 $\text{Si}$ の上で起こり易く、保護被膜を形成し、 $\text{Si}$ と $\text{SiO}_2$ 間のエッチング選択性をもたらす。選択エッチングの後、レジストとポリマー状残留物は表面から除去される必要がある。もし、そのポリマーが次の金属堆積の前に完全に除去されないと、ポリマーはスパッタ金属原子と混ざり合い、信頼性に影響を与える高抵抗の物質を形成する。ポリマーの除去の方法は、プラズマエッチングの化学

substance.

However, SPM needs to use an expensive chemical and needs to use it at high temperature.

Moreover the problem of a chemistry waste treatment is caused.

#### [0004]

The other source of release of organic contamination occurs also in the flow of standard IC process.

As the example, there is a residue of the photoresist layer which deposits on a semiconductor substrate, or a fluorocarbon polymer.

The residue of a fluorocarbon polymer can do a semiconductor (silicone) semiconductor substrate, when carrying out dry oxide etching process.

By the oxide etching using a usual fluorocarbon gas Since to increase the selectivity of a vertical side wall profile, a photoresist mask, and the etching with respect to a sublayer film, a polymer is made to form intentionally.

The etching selectivity which can set a  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  type is attained on specific process conditions through formation of the polymer which make a fluorocarbon a base.

Polymerisation reaction tends to occur on  $\text{Si}$  and a protection film is formed.

The etching selectivity between  $\text{Si}$  and  $\text{SiO}_2$  is brought.

It needs to remove a resist and a polymer-like residue from the surface after the selective etching.

If it does not remove the polymer completely before following metal deposition, a polymer will be mixed with a sputter metal atom.

The high resistant substance which affects reliability is formed.

The method of a removal of a polymer, It is dependent on the composition of a chemical effect of plasma etching, the source of plasma, and the deposition film.

However, in a dry type process, the gas containing  $\text{O}_2$  or  $\text{H}_2$  has been used for a removal of a fluorocarbon polymer.

的作用、プラズマ源及び堆積フィルム組成に依存する。しかし、乾式プロセスにおいては、 $O_2$ 又は $H_2$ を含む気体がフルオロカーボンポリマーの除去に用いられてきた。湿式の洗浄技術においては、アミンを基剤とする溶媒(米国特許第5,279,771号公報と米国特許第5,308,745号公報)がよく使われている。有機フォトレジストの除去には、通常、湿式や乾式の酸化化学的作用(すなわち、 $O_2$ プラズマ、SPM)又は溶媒剥離に基づく溶解プロセスが含まれる。これらのプロセスは高価であり、また廃棄物処理に関しては環境的に有害なものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

Si表面から有機汚染物(フォトレジストやエッチングの残留物)を除去する他の有効な洗浄方法を見出す過程において、オゾン処理の化学的作用の利用が検討された。オゾンは、その強力な酸化力により、排水処理や飲料水の殺菌の分野で広く使われている。さらにオゾンの利点として、分解及び/又は反応の後の残留物( $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $O_2$ )が無害であることが挙げられる。オゾンの有機汚染物に対する酸化作用は、2つの異なる酸化経路、直接酸化又は間接的な酸化を含むものと一般に考えられている。直接酸化又はオゾン

In the wet washing technique, the solvent which make an amine a base (US patent 5,279,771 gazette and US patent 5,308,745 gazette) is used well.

The dissolution process based on an oxidation chemical effect (that is,  $O_2$  plasma, SPM) or solvent peeling of wet or a dry type is usually contained in a removal of an organic photoresist.

These processes are expensive.

Moreover about a waste treatment, it is harmful in environment.

[0005]

**[PROBLEM ADDRESSED]**

In the process which finds out the other effective cleaning method which removes an organic contaminant (a photoresist and residue of an etching), use of a chemical effect of ozone treatment was examined from Si surface.

Ozone is widely used by the strong oxidation strength in the field of sterilization of a waste water treatment or drinking water.

Furthermore as an advantage of ozone, it is mentioned that the residue ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ) after a decomposition and/or reaction is harmless.

The oxidation with respect to the organic contaminant of ozone is generally considered including a two different oxidation path, direct oxidation, or indirect oxidation.

Direct oxidation or an ozonolysis contains molecular ozone as a first oxidizing agent.

It occurs by the carbon-carbon double bond first.

This type of oxidation tends to occur, when

分解は第1の酸化剤として、分子状オゾンを含む。それは、まず炭素-炭素二重結合で起きる。このタイプの酸化は排水が低いpH域にある時に、起き易い。間接的な酸化は、第1の酸化剤のような第2の酸化剤を含む(たとえば、OHラジカル)。このタイプの酸化は、より反応性が高いが、あまり鋭敏ではなく、OHラジカルの生成し易い、高いpH、高温、促進剤(たとえば、 $H_2O_2$ )の添加、紫外線照射のような条件において、起き易い。実際の状況においては、オゾンに対して異なる反応性を有する汚染物の混合物が処理の対象となることが多い。しかし、いずれの酸化経路も同時に起き、間接的な酸化を進行させるには、分子状オゾンに対して高い反応性を有する有機汚染物の除去効率を犠牲にする必要がある。オゾン処理の化学的作用により、有機物の除去効率を最適化するためには、両方の酸化経路に影響を与えるパラメータを確認することが重要である。

**【0006】**

近年、オゾンは、その強い酸化力ゆえに、マイクロエレクトロニクス産業に導入された。オゾンが水に溶解した時、その自己分解時間は気相における場合に比べて速くなる。自己分解の間に、オゾンは反応の副生物としてOHラジカルを生成させる。G. AlderとR. Hill (J. Am. Chem. Soc. 1950, 72 (1984))によれば、これは有機物の分解

drain is in low pH region.

Indirect oxidation contains the 2nd oxidizing agent like a first oxidizing agent (for example, OH radical).

Although this type of oxidation has a more high reactivity, it is easy to form OH radical rather than it is so sharp.

In the conditions like high pH, high temperature, an addition of a promoter (for example,  $H_2O_2$ ), and an ultraviolet irradiation, it is easy to occur.

In an actual situation, It becomes objective of process that the mixture of the contaminant which has the reactivity which differs to ozone in many cases.

However, in order for any oxidation path to also occur simultaneously and to advance indirect oxidation, the removal efficiency of an organic contaminant that it has a high reactivity to molecular ozone needs to be sacrificed.

It is important to confirm the parameter which affects both of oxidation paths, by chemical effect of an ozone treatment, since to optimise the removal efficiency of an organic substance.

**[0006]**

In recent years, ozone was introduced by microelectronics industry for the strong oxidation strength.

When ozone dissolves in water, the resolving time of self- becomes quick compared with the case in a gaseous phase.

Ozone makes OH radical form as a by-product of reaction between autolyses.

According to G.Alder and R.Hill (J. Am.Chem.Soc. 1950, 72 (1984)), it is believed that this is that based on decomposition of an organic substance.

によるものと信じられている。

**【0007】**

米国特許第5,464,480号公報は、半導体ウェハーから有機物を除去する方法を開示している。ウェハーを、1℃から15℃の温度範囲で、オゾンを含む水溶液に接触せしめる。ウェハーは、脱イオン水を含むタンクの中に置かれる。そしてウェハーから有機物を除去するのに十分な時間、オゾンが室温以下の脱イオン水の中に拡散させる。その間脱イオン水の温度は1℃から15℃の間に保つ。次に、ウェハーを脱イオン水ですすぐ。溶液の温度を1℃から15℃の間に保つ理由は、ウェハー上のすべての有機物を酸化し不溶性の気体にするため、十分に高濃度のオゾンが水の中に存在させる必要があるからである。

**【0008】**

欧州特許出願EP-A-0548596号は、洗浄工程において、いろいろな液状の薬品や超純水又はオゾンを含む気体と超純水からなる混合相流体を、オゾン気体を満たした処理室で半導体基板又は半導体ウェハーの上に噴霧する、スプレーツールプロセスを開示している。常に処理液の薄膜を新しくするためと、望ましくない物質を遠心力による除去を促進するため、回転させることが必要である。

**【0009】**

米国特許第5,181,985号

**[0007]**

US patent 5,464,480 gazette is showing the method of removing an organic substance from a semiconductor wafer.

The aqueous solution containing ozone is made to contact a wafer by the 1 to 15 degree C temperature range.

A wafer is put in the tank containing a deionised water.

And sufficient time to remove an organic substance from a wafer and ozone are made to diffuse in the deionised water less than a room temperature.

The temperature of deionised water is maintained between 1 degree C and 15 degree C during that.

Next, it is deionised water and a wafer is rinsed.

The reason which maintains the temperature of a solution between 1 degree C and 15 degree C, Since to oxidize and to make all the organic substances on a wafer into an insoluble gas, sufficiently high concentration ozone needs to be made to be present in water.

**[0008]**

Europe patent application EP-A-0548596 number is showing the spray tool process which sprays the gas containing various liquid chemicals, a ultrapure water, or ozone, and the mixed phase fluid which consists of a ultrapure water, on a semiconductor substrate or a semiconductor wafer by the process chamber which filled the ozone gas, in the washing process.

Since to make the thin film of a process liquid always new and to accelerate a removal of substance which is not preferable by centrifugal force, rotating is necessary.

**[0009]**

US patent 5,181,985 gazette is showing the

公報は、湿式法で薬品を用いる半導体ウェハーの表面処理プロセスを開示している。それによれば、1つ又はそれ以上の液状の化学的に活性な物質を含む水相が、霧のように微細に分離した液体の状態でウェハー表面上で反応する。そのプロセスは、ウェハー表面に霧状の水を噴霧する工程と、半導体ウェハー表面で気相と液相との相互作用を起こすため、霧状の水と結合するように気体状の化学的に活性な物質を導入する工程とからなる。化学的に活性な物質は、気体状のアンモニア、塩化水素、フッ化水素、オゾン、オゾン化された酸素、塩素及び臭素からなる群から選ばれる。温度10℃から90℃の水が系に導入される。

**【0010】**

米国特許第5,503,708号公報は、有機膜を除去する方法と装置を開示している。すなわち、アルコールと、オゾン気体又はオゾン含有気体の1つとを含む混合気体を、少なくとも半導体ウェハーを処理室内に置くまでの間、上記処理室内へ導入し、半導体ウェハーの表面に形成された有機膜と混合気体が反応するようにする。

**【0011】**

特開昭61-004232号公報は、半導体基板の洗浄方法を開示している。その方法は、従来技術において、シリコンウェハー上の重金属の還元を用いられる伝統的な酸-過酸化水素洗

surface treatment process of the semiconductor wafer using a chemical with a wet method.

According to it, the water phase containing the activity chemically substance with liquid one or more reacts on the wafer surface in the state of the liquid minutely isolates like fog.

The process, the process which sprays fog-like water on the wafer surface.

And, the process which introduces the activity chemically substance of a gaseous state so that it may connect with fog-like water, since to cause an interaction with a gaseous phase and a liquid phase on the semiconductor wafer surface. It consists of an above.

An activity chemically substance is chosen out of the group which consists of ammonia, the hydrogen chloride, the hydrogen fluoride, ozone, oxygen which it ozonized, chlorine and the bromine of a gaseous state.

The temperature of 10 degree C to 90 degree C water is introduced by the type.

**[0010]**

US patent 5,503,708 gazette is showing the method and the apparatus which remove an organic film.

That is, the mixture of gas containing an alcohol and the one of an ozone gas or an ozone containing gas is introduced to an above processing chamber interior until it puts a semiconductor wafer on a processing chamber interior at least.

The organic film and the mixture of gas which were formed on the surface of a semiconductor wafer react.

**[0011]**

Unexamined Japanese patent No. 61-004232 gazette is showing the cleaning method of a semiconductor substrate.

The method was developed in the PRIOR ART as a thing is replaced with traditional acid-hydrogen peroxide washing used for a reduction of heavy metal on a silicon wafer.

浄に代わるものとして開発された。半導体基板は、洗浄タンクに満たされたギ酸や酢酸等の有機酸の濃い溶液に浸漬され、オゾン又は酸素が溶液を攪拌するようにタンクの底から供給される。上記溶液は、温度が100から150℃の間になるように加熱される。有機廃棄物はオゾンにより酸化され、溶解させて除去される。言い換えると、この日本の刊行物は、ギ酸金属化合物や酢酸金属化合物の形にして重金属を除去する方法とオゾンにより有機廃棄物を半導体ウエハー上から除去する方法とを開示している。

**【0012】**

本発明は、有機汚染物質を半導体半導体基板から除去するための改良された方法を提案することを目的とする。さらに、詳しくは、本発明は、半導体基板作製に係るあらゆるプロセスで起こる、フォトレジスト、レジスト残留物、ドライエッチング残留物等の有機汚染物を半導体基板表面から除去する方法を提案することを目的とする。

**【0013】****【発明を解決するための手段】**

本発明の第1の形態は、半導体基板をタンクの中に保持する工程と、水蒸気、オゾン及び捕捉剤として働く添加物からなる気体混合物を上記タンクに満たす工程とからなる。本発明及び関連する特許出願の目的において

A semiconductor substrate is immersed to the deep solution of organic acids, such as the formic acid, acetic acid, etc. which were filled by the washing tank, and it is supplied from the bottom of a tank so that ozone or oxygen may stir a solution.

An above-mentioned solution is heated so that temperature may become 100 to 150 degree C.

Organic waste oxidizes by ozone, and it is made to dissolve and it removes it.

In other words, the publication of this Japan is showing the method of making the form of a formic acid metal compound or an acetic acid metal compound, and removing heavy metal, and the method of removing organic waste from a semiconductor wafer by ozone.

**[0012]**

This invention aims at proposing a method having improved for removing an organic pollution substance from a semiconductor semiconductor substrate.

Furthermore, this invention aims detailed at proposing the method of removing organic contaminants, such as the photoresist, the resist residue, the dry etching residue, etc. which occur in all the processes based on semiconductor substrate preparation, from the semiconductor substrate surface.

**[0013]****[SOLUTION OF THE INVENTION]**

The first form of this invention, the process which holds a semiconductor substrate in a tank, the process with which the gaseous mixture which consists of the additive which works as water vapour, ozone, and a scavenger is filled on an above tank. It consists of an above.

Since to remove washing or an organic

用いられるタンクという言葉は、洗浄又は有機汚染物を除去するため、物質を保持するあらゆる種類の道具又は反応容器を意味する。したがって、タンクという言葉には、従来知られているウェットベンチ (wet benches)、ベッセル (vessels)、スプレープロセッサ (spray processors)、スピニングツール (spinning tools)、シングルタンク (single tank)、シングルウエハークリーニングツール (single wafer cleaning tools) などの道具や反応容器が含まれる。本発明の第2の形態は、半導体基板をタンクの中に保持する工程と、水、オゾン及び捕捉剤として働く添加物からなる液体を上記タンクに満たす工程と、上記液体をその沸点以下の温度に維持する工程とからなる。本発明の第3の形態は、半導体基板をタンクの中に保持する工程と、水、オゾン及び捕捉剤として働く添加物からなる液体を上記タンクに満たす工程とからなり、上記添加物の上記液体中における割合が、上記液体の1モル重量%以下である。

**【0014】**

捕捉剤は、混合物又は系の他の成分による好ましくない効果を妨げるために、混合物又は液体、気体、溶液等のあらゆる系に添加される物質を意味する。上記添加剤は、OHラジカルの捕捉剤として働くことが好ましい。

contaminant, the word "tank" used in this invention and the related objective of a patent application means all kinds of the implement or the reaction container holding a substance.

Therefore, the implement and the reaction containers which are known conventionally, such as a wet bench (wet benches), a vessel (vessels), the spray processor (spray processors), a spinning tool (spinning tools), a single tank (single tank), and a single wafer cleaning tool (single wafer cleaning tools), are contained in the word "tank".

The 2nd form of this invention, the process which holds a semiconductor substrate in a tank.

And, the process with which the liquid which consists of water, ozone, and the additive which works as scavenger is filled on an above tank.

And, the process which maintains an above liquid to the temperature less than the boiling point It consists of an above.

The third form of this invention, the process which holds a semiconductor substrate in a tank.

And, the process with which the liquid which consists of water, ozone, and the additive which works as scavenger is filled on an above tank. It consists of an above and the ratio in the above liquid of an above additive is 1 molweight% or less of an above liquid.

**[0014]**

Since to prevent the effect by the mixture or the other component of a type which is not preferable, a scavenger means the substance added to all type, such as a mixture or a liquid, a gas, and a solution.

As for an above addition agent, working as a scavenger of OH radical is preferable.

A radical is non-charge species (that is, they

ラジカルは、非荷電種（すなわち、1原子又は2原子又は多原子分子である）であり、少なくとも、1つの不対電子を有する。捕捉剤の例としては、酢酸（ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ）、酢酸塩（ $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ）、炭酸塩（ $\text{H}_x\text{CO}_3^{-(2-x)}$ ）、リン酸塩（ $\text{H}_3\text{PO}_4^{-(3-x)}$ ）などのカルボン酸又はリン酸又はそれらの塩が挙げられる。

#### 【0015】

本発明の第3の形態においては、シリコンを酸化する能力を有するオゾンと蒸留水との混合物を用いる。第3の形態はシリコン表面の効率的な洗浄方法に関するものであり、以下の連続した工程に関する。

工程1：シリコン表面に酸化物を成長させる。

工程2：酸化物を除去する。

工程3（必要に応じて）：親水的な表面が望ましい場合、薄い絶縁酸化物層を成長させる。

工程4：シリコンウェハーを乾燥させる。

#### 【0016】

以下の上記と異なる連続工程も用いることができる。

工程1：シリコン表面の酸化物の成長を、シリコンを酸化する能力のあるオゾンと水との流体（液体又は気体）混合物を用いて行う。流体は、さらに捕捉剤のような添加物を含んでも良い。

工程2：酸化物を、塩酸等を含む又は含有しない希フッ酸洗浄剤中で除去する。

工程3（必要に応じて）：親水的

are 1 atom, two atoms, or a polyatomic molecule).

At least, it has one unpaired electron.

As an example of a scavenger, a carboxylic acid, phosphoric acid or their salts, such as acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), acetate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), carbonate ( $\text{H}_x\text{CO}_3^{-(2-x)}$ ), and a phosphate ( $\text{H}_3\text{PO}_4^{-(3-x)}$ ), are mentioned.

#### 【0015】

In the third form of this invention, the mixture of ozone and the distilled water which have the capability which oxidizes a silicone is used.

A third form is related with the process which the following followed, about the efficient cleaning method on the surface of a silicone.

Process 1: Grow up an oxide into the silicone surface.

Process 2: Remove an oxide.

Process 3: When the hydrophobicity-surface is preferable, grow up a thin insulated oxide layer (depending on necessity).

Process 4: Dry a silicon wafer.

#### 【0016】

The continuous process different from the following above can also be used.

Process 1: Perform the growth of the oxide on the surface of a silicone using the fluid (liquid or gas) mixture of ozone and water with the capability which oxidizes a silicone.

A fluid may also contain the additive further like a scavenger.

Process 2: Remove an oxide in the diluted hydrofluoric acid cleaner which does not contain or contain hydrochloric acid etc.

Process 3: When the hydrophobicity-surface is preferable, grow up a thin insulated oxide film in the mixture like the mixture of the diluted hydrochloric acid and ozone which it ozonized



な表面が望ましい場合、薄い絶縁酸化膜を、希塩酸とオゾンの混合物のようなオゾン化された混合物中で成長させる。

工程4：マラゴンニ型の乾燥又はシリコンウエハーの加熱を伴う乾燥により、シリコンウエハーを乾燥させる。

この連続した工程は、ウェットベンチ、シングルタンク、スプレープロセッサ、シングルウエハークリーニングツールなどのあらゆる反応容器やタンクを用いて行うことができる。

#### 【0017】

本発明は、集積回路用のシリコンウエハーの製造において用いることができる。また、本発明は、平面ディスプレイ、太陽電池の製造のような関連する分野において又はマイクロマシニングの応用において又は半導体基板表面から有機汚染物質を除去する必要のある他の分野においても用いることができる。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の目的は、半導体基板表面から有機汚染物を除去する方法に関する。上記方法は、シリコン表面からフォトレジスト及びエッチング後の有機残留物を除去するのに用いることができる。上記有機汚染物は、上記半導体基板の少なくとも一部を覆う拘束された層である。上記拘束された層の厚さは、単分子層以下から1  $\mu$ mの範囲である。

(depending on necessity).

Process 4: Dry a silicon wafer by drying of a malagani type or the drying accompanied by a heating of a silicon wafer.

This continuous process can be performed using all reaction container and tanks, such as a wet bench, a single tank, the spray processor, and a single wafer-cleaning tool.

#### [0017]

This invention can be used in production of the silicon wafer for integrated circuits.

Moreover, this invention, In the related field like production of a flat surface display and a solar battery, Or in application of a micro machining, Or also in the other field with the necessity of removing an organic pollution substance, it can use from the semiconductor substrate surface.

#### [0018]

##### [Embodiment]

The objective of the invention is related with the method of removing an organic contaminant from the semiconductor substrate surface.

The above method, It can use for removing a photoresist and the organic residue after an etching from the silicone surface.

An above organic contaminant is a constrained layer which covers the at least one part of an above semiconductor substrate.

The range of the thickness of the layer by which the above constraint was carried out is 1  $\mu$ m from less than a unimolecular layer.

The above method is applicable to a gaseous

上記方法は、気相又は液相プロセスに適用できる。以下の説明において、気相プロセスを対象とする本発明の第1の好ましい実施形態と、液相プロセスを対象とする本発明の第2の好ましい実施形態が開示される。

**【0019】**

<気相プロセスを対象とする第1の好ましい実施形態> 気相プロセスにおいて、半導体基板は、水蒸気、オゾン及び捕捉剤として働く添加物を含む気体混合物と接触するように、タンクの中に置かれる。捕捉剤は、他の成分による好ましくない影響を除くために、混合物に添加される物質である。捕捉剤は、OHラジカル捕捉剤として主に働く。添加物は、カルボン酸又はリン酸又はその塩である。さらに好ましくは、添加物は、酢酸である。

**【0020】**

気体混合物中における添加物の割合は、好ましくは気体混合物の10モル重量%以下である。気体混合物中における添加物の割合は、より好ましくは気体混合物の1モル重量%以下である。さらにより好ましくは、気体混合物中における添加物の割合は、気体混合物の0.5モル重量%以下である。さらにより好ましくは、気体混合物中における添加物の割合は、気体混合物の0.1モル重量%以下である。

**【0021】**

気体混合物は、酸素、窒素、ア

phase or a liquid phase process.

In the following explanation, the first preferable embodiment of this invention which make a gaseous phase process objective, and the 2nd preferable embodiment of this invention which make a liquid phase process objective are shown.

**[0019]**

<The first preferable embodiment which make a gaseous phase process objective> In a gaseous phase process, a semiconductor substrate is put in a tank so that it may contact with the gaseous mixture containing the additive which works as water vapour, ozone, and a scavenger.

Since to remove the influence by the other component which is not preferable, a scavenger is a substance added to a mixture.

A scavenger mainly works as an OH radical scavenger.

An additive is a carboxylic acid, phosphoric acid, or an its salt.

More preferably, an additive is acetic acid.

**[0020]**

Preferably, the ratio of the additive in a gaseous mixture is 10 molweight% or less of a gaseous mixture.

The ratio of the additive in a gaseous mixture is 1 molweight% or less of a gaseous mixture more preferable.

Furthermore the ratio of the additive in a gaseous mixture is 0.5 molweight% or less of a gaseous mixture more preferable.

Furthermore the ratio of the additive in a gaseous mixture is 0.1 molweight% or less of a gaseous mixture more preferable.

**[0021]**

A gaseous mixture may also contain oxygen,

ルゴン又は他のあらゆる不活性気体を含んでもよい。気体混合物のオゾン濃度は、主に10～15モル重量%以下である。水蒸気は、主に混合物の使用温度で飽和している。混合物の使用温度は150℃以下であり、半導体基板の温度より高いことが好ましい。

**【0022】**

また半導体基板を溶液で濯ぐ工程を含んでもよい。濯ぎに用いる溶液は、脱イオン水からなることが好ましい。濯ぎに用いる溶液は、さらに塩酸及び/又はフッ酸、及び/又は硝酸、及び/又は二酸化炭素、及び/又はオゾンからなってもよい。また、濯ぎに用いる溶液をメガソニック超音波攪拌してもよい。

**【0023】**

好ましくは、本実施形態においては、タンクに少なくとも水と上記添加物からなる液体を満たす工程を含み、タンクの液面を半導体基板より下にして、液体を加熱する。それから、タンクは、添加物を含む飽和水蒸気で満たされる。タンクは、さらにオゾンで満たされる。好ましくは、オゾンは液体を通してバブリングされる。液体は、好ましくは16℃から99℃の範囲で、より好ましくは、20℃と90℃の間で加熱される。さらに好ましくは、60℃から80℃の間で加熱される。

**【0024】**

湿潤オゾン気相プロセスと表示

nitrogen, argon, or all the other inert gas.

The ozone concentration of a gaseous mixture is mainly 10-15molweight% or less.

Water vapour is mainly saturated with the service temperature of a mixture.

The service temperature of a mixture is 150 degree C or less.

It is preferable that it is higher than the temperature of a semiconductor substrate.

**[0022]**

Moreover it may also contain the process which rinses a semiconductor substrate with a solution.

As for the solution used for a rinse, consisting of deionised water is preferable.

The solution used for a rinse may consist of hydrochloric acid, and/or a hydrofluoric acid, and/or nitric acid, carbon dioxide, and/or ozone further.

Moreover, the megason ultrasonic wave stir of the solution used for a rinse may be carried out.

**[0023]**

Preferably, in this embodiment, the process with which the liquid which becomes a tank from water and an above additive at least is filled is contained. Liquid level of a tank is carried out below a semiconductor substrate.

It heats the liquid.

And, a tank is filled with the saturated steam containing an additive.

A tank is further filled with ozone.

Preferably, ozone passes through a liquid and bubbling is carried out.

Liquid is heated between 16 to 99 degree C preferably, more preferably between 20 degree C and 90 degree C.

Furthermore, more preferably it heated between 60 degree C and 80 degree C.

**[0024]**

In the apparatus composition displayed as the

された装置構成においては、完全にオゾン拡散器を浸漬するに十分な少量の液体のみを満たした石英容器を用いることが好ましい。液体は、酢酸のような添加物を添加した脱イオン水である。液体は石英容器の上に置かれる。液体は80℃に加熱される。ウェハーは、直接液体界面の上に浸漬しないように置かれる。オゾン拡散器は、熔融シリカから組み立てられ、オゾン発生器（ソルビウス）は、オゾン量が最大になるように酸素を流しながら操作される。望ましくは、酸素流量は3 l/minが用いられる。実験の間ずっと、オゾンは液体の中に直接バブリングされる（気泡は減らさない）。密閉容器で液体を加熱し、液体を通して連続的にオゾンをバブリングさせることにより、ウェハーを湿潤な周囲に存在するオゾンに曝す。気相の実験においては、作業温度は80℃、脱イオン水は酢酸で酸性にする（1/100体積比）。ウェハーは、十分に長い時間処理され、湿潤気相処理の後に濯ぐ工程を行う。実験においては、ウェハーは10分処理され、続いて脱イオン水で10分濯ぎを受ける。

#### 【0025】

また、酢酸が添加された蒸留水（pH 1以下、好ましくは16M酢酸を100倍に薄める）又は硝酸を添加した蒸留水（pH 1.5以下、好ましくは16M硝酸を100倍に薄める）を含む静置した石英容器に全部が浸

moist ozone gaseous phase process, it is preferable to use the quartz container which filled only a small amount of sufficient liquids to immerse an ozone diffuser completely.

A liquid is the deionised water which added the additive like acetic acid.

The liquid is put on a quartz container.

The liquid is heated 80 degree C.

A wafer is put so that it may not immerse on a direct liquid boundary surface.

An ozone diffuser is assembled from a fused silica.

An ozonizer (solvius) is operated, passing oxygen so that the amount of ozone may become the maximum.

Desirably, as for an oxygen flow rate, 3l./min is used.

Direct bubbling of ozone is much carried out in a liquid during experiment (a bubble is not reduced).

In a sealing container, liquid is heated.

By passing through a liquid and carrying out bubbling of ozone continuously, a wafer is exposed in ozone which is present in surroundings moisten.

In experiment of a gaseous phase, a working temperature is 80 degree C and a deionised water make acidic with acetic acid (1/100 volume ratio).

Wafer is processed sufficiently long time. The process rinsed after a moist gaseous phase process is performed.

In experiment, a wafer is treated for 10 minutes, and it receives a rinse by the deionised water continuously for 10 minutes.

#### [0025]

Moreover, distilled water to which acetic acid was added (it is pH 1 or less preferably, 16M acetic acid is diluted 100 times)

Or distilled water which added nitric acid (it is 1.5 or less pH preferably, 16M nitric acid is diluted 100 times)

Bubbling of ozone may be carried out from the ozone diffuser which all immersed in the

漬したオゾン拡散器からオゾン  
をバブリングさせても良い。液  
体は石英容器の上に置かれる。  
ウェハーは、その液体の上に置  
かれ、周囲の湿ったオゾンに5  
0℃又は80℃で10分間曝さ  
れる。

**【0026】**

さらに、連続する80℃、10  
分間の湿潤オゾン気相工程と、  
5%硫酸を含む過酸化水素溶液  
を用いる90℃、10分間の酸  
洗浄工程との組み合わせを含む  
10分間の洗浄処理を行っても  
良い。

**【0027】**

<液相プロセスを対象とする第  
2の好ましい実施形態> 液相プ  
ロセスにおいて、半導体基板は、  
水、オゾン及び捕捉剤として働  
く添加剤との混合物からなる液  
体と接触するように、タンクの中  
に置かれる。捕捉剤は、他の  
成分による好ましくない影響を  
除去するために混合物に添加さ  
れる物質である。捕捉剤は、主  
にOHラジカルの捕捉剤として  
働く。

**【0028】**

添加剤は、カルボン酸又はリン  
酸又はそれらの塩であり、好ま  
しくは酢酸である。液体におけ  
る添加物の割合は、液体の1モ  
ル重量%以下である。好ましく  
は、液体における添加物の割合  
は、液体の0.5モル重量%以下  
である。さらに好ましくは、液  
体における添加物の割合は、液  
体の0.1モル重量%以下であ

stood quartz container containing an above.

A liquid is put on a quartz container.

A wafer is put on the liquid and ozone with  
which surroundings became wet exposes it 10  
minutes at 50 degree C or 80 degree C.

**[0026]**

Furthermore, continuous 80 degree C, for 10-  
minute moist ozone gaseous phase process.

And, the 10-minute washing process  
containing the combination with an acid  
cleaning process (90 degree C using the  
hydrogen peroxide solution containing 5%  
sulfuric acid and 10 minutes) may be  
performed.

**[0027]**

<The 2nd preferable embodiment which make a  
liquid phase process objective> In a liquid  
phase process, a semiconductor substrate is  
put in a tank so that it may contact with the  
liquid which consists of the mixture of water,  
ozone, and the addition agent which works as  
scavenger.

Since to remove the influence by the other  
component which is not preferable, a scavenger  
is a substance added to a mixture.

A scavenger mainly works as a scavenger of  
OH radical.

**[0028]**

Addition agents are a carboxylic acid,  
phosphoric acid, or their salts.

Preferably, it is acetic acid.

The ratio of the additive in a liquid is  
1molweight% or less of a liquid.

Preferably, the ratio of the additive in a liquid  
is 0.5molweight% or less of a liquid.

More preferably, the ratio of the additive in a  
liquid is 0.1molweight% or less of a liquid.

The megason ultrasonic wave stir of the liquid  
is carried out further.

る。液体は、さらにメガソン超音波撹拌される。

**【0029】**

好ましくは、さらに液体をその沸点以下の温度に維持する工程を含む。液体の温度は、100℃以下であることが好ましい。さらに好ましくは、16℃から99℃の間である。さらに好ましくは、20℃と90℃の間である。さらに好ましくは、60℃と80℃の間である。

**【0030】**

オゾンの気泡が半導体基板に接触するように、オゾンが液体を通してバブリングされるのが好ましい。

**【0031】**

さらに好ましくは、さらに、半導体基板を溶液で濯ぐ工程を含む。濯ぎに用いる溶液は、脱イオン水からなることが好ましい。濯ぎに用いる溶液は、さらに塩酸及び/又はフッ酸、及び/又は硝酸、及び/又は二酸化炭素、及び/又はオゾンを含むことがより好ましい。濯ぎに用いる溶液は、メガソン超音波撹拌される。

**【0032】**

本実施形態において、好ましくは、以下の装置構成が用いられる。気泡試験と表示されるオゾン装置構成（浸漬型）は、71の液体が入る石英容器とタンクの底に位置するオゾン拡散器とからなる。液体は加熱される。作業温度は、45℃である。オ

**[0029]**

Preferably, the process which maintains a liquid to the temperature less than the boiling point further is contained.

As for the temperature of a liquid, it is preferable that it is 100 degree C or less.

More preferably, it is between 16 to 99 degree C.

More preferably, it is between 20 degree C and 90 degree C.

More preferably, it is for 60 degree C and 80 degree C.

**[0030]**

Ozone passes through a liquid and it is preferable that bubbling is carried out so that the bubble of ozone may contact to a semiconductor substrate.

**[0031]**

More preferably, the process which rinses a semiconductor substrate with a solution is contained further.

As for the solution used for a rinse, consisting of deionised water is preferable.

As for the solution used for a rinse, it is more preferable that hydrochloric acid, and/or a hydrofluoric acid, and/or nitric acid, and/or carbon dioxide, and/or ozone are contained further.

The megason ultrasonic wave stir of the solution used for a rinse is carried out.

**[0032]**

Preferably in this embodiment, the following apparatus compositions are used.

The ozone apparatus composition (immersion type) displayed as a bubble test consists of the quartz container containing a 71. liquid, and the ozone diffuser situated at the bottom of a tank.

The liquid is heated.

A working temperature is 45 degree C.

ゾン拡散器は、熔融シリカから加工され、オゾン発生器（ソルビウス）は気体フローにおいてオゾン量を最大にするように、酸素流量が調整される。最も好ましくは、 $3\text{ l/min}$ の酸素流量が用いられる。実験の間ずっと、オゾンは直接石英タンクの中に（減少することなく）バブリングされる。半導体基板はオゾン拡散器の上に直接置かれ、液体の中に浸漬される。

**【0033】**

酸素/オゾンの気泡が表面に接触する。半導体基板は、気泡装置において、酢酸濃度を変えてオゾン処理を受ける。半導体基板は、7 lの脱イオン水に加え、酢酸濃度を0から1 l、 $5\text{ mol/l}$  (0, 0.1 ml (0.46 mmol/l), 1.0 ml (2.3 mmol/l), 及び5.0 ml (11.5 mmol/l)) の範囲で変えた液体により、オゾン洗浄を受ける。

**【0034】**

さらに好ましくは、捕捉剤と気体状の化学的に活性な物質を含む水と半導体ウェハーの表面とを互いに接触させるために、従来の反応容器を用いることができる。そのような反応容器の例としては、F. S. I.、SEMITOOLそしてSTEAG等の会社により販売されているものを用いることができる。そのような反応容器を用いる場合、1個又は複数個の半導体ウェハーが所定位置に挿入される。そして、水と微細に分離された水

An ozone diffuser is processed from a fused silica, and an oxygen flow rate is adjusted so that an ozonizer (solvius) may make the amount of ozone the maximum in a gas flow.

Most preferably, the oxygen flow rate of  $3\text{ l/min}$  is used.

Bubbling (it does not reduce) of ozone is much carried out in a direct quartz tank during experiment.

A semiconductor substrate is directly put on an ozone diffuser, and is immersed in a liquid.

**[0033]**

The bubble of oxygen/ozone contacts on the surface.

In a bubble apparatus, a semiconductor substrate changes acetic acid concentration and receives an ozone treatment.

In addition to a 7l. deionised water, a semiconductor substrate receives ozone washing with the liquid into which acetic acid concentration was changed in 0 to 11, and 5 mol/l (0, 0.1 ml (0.46 mmol/l), 1.0 ml (2.3 mmol/l), and 5.0 ml (11.5 mmol/l)).

**[0034]**

Since to, make contact mutually a scavenger, water containing the activity chemically substance of a gaseous state, and the surface of a semiconductor wafer more preferably, the conventional reaction container can be used.

As an example of such a reaction container, the thing is sold by the firm of F.S.I., SEMITOOL, and STEAG etc. can be used.

When using such a reaction container, 1 piece or a multiple semiconductor wafer is inserted in a fixed position.

And, supply and they of water, water separated minutely, and/or the activity chemically substance of a gaseous state can control effecting uniformly on the wafer surface.

Water formed in the process is removed after

及び／又は気体状の化学的に活性な物質の供給そしてそれらがウエハー表面に均一に作用することを制御することができる。工程において生成した水は、集められた後、除かれる。処理後、ウエハーは容易に取り出すことができ、必要に応じて次に処理するウエハーが挿入される。

**【0035】**

ウエハーを所定の位置において、例えば回転等により揺動させる手段を設けることもできる。従来のウェットベンチ、又はスプレーエッチング又はスプレー洗浄容器、さらにスプレープロセッサ等に類似又は基づいて作製された反応容器を用いることができる。いろいろな溶液を導入するための手段の代わりに、いろいろな気体と水を供給するための手段が好適に用いられる。気体と液体を導入する手段を備えた混合システムを用いることも基本的に可能である。均一でアエロゾルのような霧を容器内部に噴霧できるノズル装置を用い、反応容器の中に水を噴霧することも可能である。霧は微細に分散した液滴からなる。オゾンを含む気体雰囲気中で反応容器が満たされ、その反応容器の中で回転している半導体基板の上の好ましくない物質に処理液を噴霧することも可能である。

**【0036】**

本実施形態に用いる処理液としては、例えば、液状化学物質、捕捉剤を含む超純水、そしてオ

collecting.

A wafer can be easily taken out after a process.

The wafer next treated depending on necessity is inserted.

**[0035]**

Means to make a wafer oscillate by rotation etc. in a position can also be provided.

The reaction container produced by being similar or being based by the spray processor furthermore the conventional wet bench, the spray etching, or the spray washing container etc. can be used.

Instead of means for introducing various solutions, means for supplying various gases and various water is used suitably.

It is also basically possible to use the mixed system equipped with means to introduce a gas and a liquid.

It is also possible to spray water in the reaction container using the nozzle apparatus which is uniform and can spray fog like aerosol inside a container.

Fog consists of the droplet dispersed minutely.

The reaction container is filled with the gas atmosphere containing ozone.

It is also possible to spray a process liquid to the substance which is rotated in the reaction container and which is not preferable on a semiconductor substrate.

**[0036]**

As the process liquid used for this embodiment, for example, a liquid chemical substance, the ultrapure water containing a scavenger, and the



ゾン含有気体と超純水との混合相液体が挙げられる。

**【0037】**

半導体基板処理のための装置としては、複数の半導体基板を固定する半導体基板ホルダーを内部に備えた密閉処理容器が挙げられる。半導体基板ホルダーは、回転シャフト又は回転シャフトと繋がった回転テーブルを結合した処理容器に結合され、そしてオゾン含有気体又は処理液を供給するノズル又はオゾン含有気体と処理液とからなる混合相流体を供給するノズルを備えている。

**【0038】**

より詳細には、いろいろな液状化学物質、超純水そして捕捉剤、又はオゾン含有気体と超純水そして捕捉剤とを含む混合相流体を、処理容器内の半導体基板上の好ましくない物質の上に噴霧する。ここで、オゾン含有気体又はオゾン含有気体と超純水とからなる混合相流体を処理容器に供給し、オゾン濃度を所定濃度ないし高濃度に保つ様に調整している。そして噴霧する時、好ましくない物質が表面に存在している半導体基板を回転させることにより、遠心力で半導体基板上の処理液の薄い膜が常に更新され、好ましくない物質の除去が促進される。高速で半導体基板を回転させると、効果が大きくなる。なぜなら、半導体基板上の超純水の膜の厚さは非常に薄いため、その超純水の膜は連続的に除去されるからであ

mixed phase liquid of an ozone containing gas and a ultrapure water are mentioned.

**[0037]**

The sealing processing container which equipped the inside with the semiconductor substrate holder which fixes several semiconductor substrates as an apparatus for a semiconductor substrate process is mentioned. A semiconductor substrate holder is connected by the processing container which connected the turntable connected with the rotation shaft or the rotation shaft.

And it has the nozzle which supplies the mixed phase fluid which consists of the nozzle or the ozone containing gas which supplies ozone containing gas or a process liquid, and a process liquid.

**[0038]**

More specifically, various liquid chemical substances, a ultrapure water and a scavenger, or the mixed phase fluid containing an ozone containing gas, a ultrapure water, and a scavenger are sprayed on the substance which is not preferable on the semiconductor substrate in a processing container.

Here, the mixed phase fluid which consists of ozone containing gas or ozone containing gas, and ultrapure water is supplied to a processing container.

It is adjusting so that there may be no predetermined concentration and ozone concentration may be kept high concentration. And when spraying, the thin film of the process liquid on a semiconductor substrate is always updated with a centrifugal force by rotating the semiconductor substrate to which the substance which is not preferable is present in the surface.

A removal of the substance which is not preferable is accelerated.

It will be large ineffective when rotating a semiconductor substrate at high speed.

Because, since the thickness of the film of the ultrapure water on a semiconductor substrate is

る。液体を加熱することも大きな効果がある。

very thin, it removes the film of the ultrapure water continuously.

Heating liquid also has a big effect.

**【0039】****[0039]****【実施例】**

本発明は、本発明の2つの好ましい形態に開示された方法を以下に述べる応用にも用いることができる。

<応用1:VIA洗浄>本発明の方法は、プラズマエッチング工程後、特にサブミクロン工程のウェハー洗浄技術に用いることができる。シリコン及びその化合物のドライエッチングは、フッ素との反応に基づくものであり、結果としてフルオロカーボンポリマーによる汚染をもたらす。フルオロカーボン残留物は、半導体（シリコン）半導体基板がドライな酸化物エッチングを受けることにより生成する。従来のフルオロカーボン気体を用いる酸化物エッチングにおいては、垂直な側壁プロファイルを作るため及びフォトリソマスクと下層膜に対するエッチング選択性を上げるために、意図的にポリマーを生成させる。SiO<sub>2</sub>-Si系におけるエッチング選択性は、フルオロカーボンを基剤とするポリマーの生成を通して特定の条件の下で、達成される。

**【0040】**

重合反応は、Si上で起こることが好ましい。そうすることにより、保護層が形成されるとと

**[Example]**

This invention can be used also for application which describes below the method shown by the two preferable form of this invention.

<Application 1:VIA washing> The method of this invention can be used for after plasma etching process, in particular the wafer washing technique of a submicron process.

The dry etching of a silicone and its compound is based on reaction with fluorine.

The contamination by the fluorocarbon polymer is brought as a result.

A fluorocarbon residue is formed when a semiconductor (silicone) semiconductor substrate receives a dry oxide etching.

In the oxide etching using the conventional fluorocarbon gas, since to make a vertical side wall profile, and since to raise the etching selectivity with respect to a photoresist mask and a sublayer film, a polymer is made to form intentionally.

The etching selectivity in a SiO<sub>2</sub>-Si type passes through formation of the polymer which make a fluorocarbon a base, and is attained under specific conditions.

**[0040]**

As for polymerisation reaction, occurring on Si is preferable.

While a protective layer is formed by doing so, the etching selectivity between Si and SiO<sub>2</sub>

もに、SiとSiO<sub>2</sub>の間のエッチング選択性が達成される。選択エッチング後、レジストとポリマー状の残留物は表面から除去されなくてはならない。もし、次に金属積層の前にポリマーが完全に除去されないと、ポリマーはスパッタされた金属原子と混ざり合い、高抵抗の物質が生成し、信頼性に影響を与える問題を引き起こす。ポリマー除去の方法は、プラズマエッチングの化学的方法、プラズマ源及び積層膜の組成による。しかし、乾式プロセスにおいては、フルオロカーボンポリマーの除去には、酸素または水素を含む気体を用いられる。湿式洗浄方法においては、米国特許第5279771号公報と米国特許第5308745号公報に記載のアミンを基剤とする溶剤がよく使われる。これらのプロセスは、大体において、高価であり、かつ廃棄物処理に関し環境に有害である。

#### 【0041】

図1と図2は、p型ウェハー上に調製された異なるVIA試験構造を示す。第1の構造は、500nmの酸化層、30/80nmのTi/TiN層、700nmのAlSiCu層、20/60nmのTi/TiN、250nmの酸化物、400nmのSOG、500nmの酸化物（シリコン半導体基板から始めて）からなる。第2の構造は、以下の、500nmの酸化物、30/80nmのTi/TiN、700nmのAlSiCu、20/60nmの

is attained.

It must remove the residue of the form of a resist and a polymer from the surface after the selective etching.

When not removing a polymer completely before a metal laminate next, a polymer will be mixed with the metal atom by which the sputter was carried out.

A high resistant substance forms.

The problem which affects reliability is caused.

The method of a polymer removal is based on the composition of the chemical method of plasma etching, the source of a plasma, and laminated film.

However, the gas containing oxygen or hydrogen is used for a removal of a fluorocarbon polymer in a dry type process.

In a wet cleaning method, the solvent which make the amine the base of a description is well used for US patent 5279771 gazette and US patent 5308745 gazette.

These processes are expensive in general.

And it is harmful to the environment about the waste treatment.

#### [0041]

Figure 1 and Figure 2 show different VIA test structure prepared on the p-type wafer.

The first structure consists of a 500 nm oxide layer, 30/80 nm Ti / TiN layer, 700 nm AlSiCu layer, Ti/20/60 nm TiN, a 250 nm oxide, 400 nm SOG, and a 500 nm oxide (start from a silicon semiconductor substrate).

The 2nd structure consists of the layer of the following 500 nm oxides, Ti/30/80 nm TiN, 700 nm AlSiCu, Ti/20/60 nm TiN, and a 500 nm oxide (start from silicon semiconductor substrate).

Then, these structure are coated by 1 line resist.

It is exposed through the mask set equipped with the contact hole of diameter 0.4-0.8 μm.

VIA structure is etched in CF<sub>4</sub> / CHF<sub>3</sub>

Ti/TiN及び500nmの酸化物（またシリコン半導体基板から始めて）の層からなる。続いて、これらの構造は、1線レジストでコーティングされ、直径0.4から0.8 $\mu$ mのコンタクトホールを備えたマスクセットを介して露光される。VIA構造は、CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>プラズマ中にエッチングされる。ウェハーの最初の工程として、VIA構造は500nm酸化物/400nmSOG/250nm酸化物を通してエッチングされ、TiTiN/Al層の上で止まる。第2の工程として、VIA構造は500nm酸化物層を通し、TiTiN/Al層の中までエッチングされる。ウェハーは、直接オゾン洗浄される（レジスト層とウェハー上の側壁のポリマーを残して）。

**[0042]**

この応用に用いられる装置構成は、図3に示される。湿潤オゾン気相工程と表示される装置は、オゾン拡散器を浸漬するに十分な量の液体のみで満たされた石英容器を用いる。液体は、たとえば酢酸のような添加物を添加された脱イオン水である。液体は石英容器の上に置かれる。液体は80℃に加熱される。ウェハーは、浸漬しないように、直接液体界面の上に置かれる。オゾン拡散器は、溶融シリカから加工され、ソルビウス発生器は、酸素流量3l/minで操作される。実験の間ずっと、オゾンは石英タンクの中に直接バブリングされる（気泡が減少し

plasma.

As a process of the beginning of a wafer, VIA structure passes through 500 nm oxide / 400 nm SOG / 250 nm oxide, is etched, and stops on TiTiN / Al layer.

As a 2nd process, VIA structure passes through 500 nm oxide layer.

It etches in TiTiN / Al layer.

The direct ozone washing of the wafer is carried out (leaving the polymer of the side wall on a resist layer and a wafer).

**[0042]**

The apparatus composition used for this application is shown in Figure 3.

The quartz container filled only with the liquid of sufficient quantity to immerse ozone diffuser is used for the apparatus displayed as a moist ozone gaseous phase process.

A liquid is the deionised water added, for example, in the additive like acetic acid.

A liquid is put on a quartz container.

The liquid is heated 80 degree C.

A wafer is put on a direct liquid boundary surface so that it may not immerse.

An ozone diffuser is processed from a fused silica and a solvius generator is operated by the oxygen flow rate of 3l./min.

Direct bubbling of ozone is carried out in a quartz tank during experiment (not to reduce bubble).

Heat the liquid in a sealing container, furthermore by carrying out bubbling of ozone

ないように)。密閉容器の中の液体を加熱し、さらに連続してオゾン进行バブリングすることにより、周囲の湿潤なオゾンにウェハーを曝す。気相での実験において、作業温度は80℃で、脱イオン水は酢酸で酸性にされる(1/100体積比)。すべてにおいて、ウェハーは10分処理され、続いて脱イオン水中で10分濯がれる。

**【0043】**

洗浄効率は、SEM観察(0.6μmのVIA構造の上の)に基づいて評価される。比較のため、ウェハーは、45分間酸素プラズマ処理され、乾式除去される(ウェハー上の側壁のポリマーを除く)。

**【0044】**

図4は、洗浄処理前(すなわち、レジストも側壁のポリマーも残っている状態)のVIA構造(図1)のSEM写真を示す。図5は、図1のVIA構造を45分間酸素でドライストリップ(dry strip)した時のSEM写真を示す。図1と図2の構造を10分間酢酸を添加し最適化された湿潤なオゾン気相プロセスに曝した後のSEM写真をそれぞれ図6と図7に示す。

**【0045】**

45分間の酸素によるドライストリップ処理後、側壁のポリマーがまだはっきりと見えることがわかる。しかし、気相処理に関しては、すばらしい洗浄効率が認められた(図6及び7)。気

continuously, a wafer is exposed in moisten ozone of surroundings.

In the experiment by the gaseous phase, a working temperature is 80 degree C and a deionised water is made acidic with acetic acid (1/100 volume ratio).

In all, a wafer is treated for 10 minutes, and it is continuously rinsed in deionised water for 10 minutes.

**[0043]**

The washing efficiency is evaluated based on SEM observation (on 0.6μm VIA structure). For comparison 45 minute oxygen plasma processing of the wafer is carried out and a dry type removal is carried out (the polymer of the side wall on a wafer is removed).

**[0044]**

Figure 4 shows SEM photograph of VIA structure (Figure 1) before a washing process (that is, condition that the resist has also remained also as for the polymer of a side wall).

Figure 5 shows SEM photograph when carrying out the dry strip (dry strip) of the VIA structure of Figure 1 with 45 minute oxygen.

SEM photograph after exposing the structure of Figure 1 and Figure 2 in the moisten ozone gaseous phase process which adds 10 minute acetic acid and was optimised is respectively shown in Figure 6 and Figure 7.

**[0045]**

It finds that the polymer of a side wall is still visible clearly after the dry strip process by 45-minute oxygen.

However, the wonderful washing efficiency observed about the gaseous phase process (Figure 6 and 7).

In the gaseous phase process, not only the

相処理においては、エッチング後の側壁のポリマーだけでなく、レジストコーティングも、表面には認められなかった。酢酸添加による湿潤オゾン気相処理は、VIAエッチング構造からレジスト層及び側壁のポリマー残留物を除くのに有効であることが示された。これは、有機汚染物に対するオゾンによる除去効率が、物理的及び化学的に促進されたためである。

**【0046】**

<応用2:レジスト除去> 上述の様に、酢酸のような薬品添加物は、オゾン処理の化学的作用により有機汚染物の除去効率に影響を与える。この目的のために、レジスト層でコートされたウエハは、いろいろなオゾン処理された脱イオン水混合物に曝される。レジスト除去効率が評価される。ウエハはポジ(JSR電子製IX500e1)及びネガ(Shipley製UVNF)レジストでコートされる。レジストで覆われたウエハは、使用前にレジストを硬くするため、DUVによる焼き付け処理を行う。ポジレジストを備え、イオン注入されたウエハ(5e13at/cm<sup>2</sup>P)が処理される。レジストの厚さは処理前後にエリプソメトリーによりモニターされる。

**【0047】**

気泡試験と表示され、別の特殊な応用に用いられるオゾンの比較用装置構成(浸漬型)は、図8に示され、7lの液体を入れる

polymer of the side wall after an etching but resist coating was not observed in the surface.

The moist ozone gaseous phase process by acetic acid addition, It was shown that it is effective in removing a resist layer and the polymer residue of a side wall from VIA etching structure.

This is because that a removal efficiency by ozone with respect to an organic contaminant, it was accelerated physically and chemically.

**[0046]**

<Application 2:resist removal> As mentioned above, the chemical additive like acetic acid affects the removal efficiency of an organic contaminant by chemical effect of an ozone treatment.

Various deionised water mixtures by which the ozone treatment was carried out expose the wafer by which the coat was carried out in the resist layer for this objective.

Resist removal efficiency is evaluated.

The coat of the wafer is carried out by the positive (IX made from JSR electron500 el), and the negative (UVNF made from Shipley) resist.

Since to harden a resist before use, the wafer covered by the resist performs the baking process by DUV.

It has the positive resist.

The wafer (5e13at/cm<sup>2</sup>P) by which the ion implantation was carried out is treated.

Thickness of a resist is monitored by the ellipsometry before and after a process.

**[0047]**

The apparatus composition (immersion type) for a comparison of ozone which is displayed as a bubble test and used for another special application is shown in Figure 8.

It consists of the quartz container into which a

石英容器とタンクの底に位置するオゾン拡散器とからなる。液体は加熱される。作業温度は、45℃である。オゾン拡散器は溶融シリカから加工され、ソルビウス発生器は酸素流量3 l/minで操作される。処理の間ずっと、オゾンは石英タンクの中（気泡が減少しないように）に、直接バブリングされる。ウェハはオゾン拡散器の上に直接置かれ、液体の中に浸漬される。そのようにして、酸素/オゾンの気泡が表面と接触する。ウェハは、図7に示される気泡セットアップにおいて、酢酸濃度を変化させながら、オゾン処理を受ける。イオン注入されていないウェハは、脱イオン水7 lに次の量の酢酸を加えた液、0、0.1 ml (0.46 mmol/l)、1.0 ml (2.3 mmol/l) 及び5.0 ml (11.5 mmol/l) を用いてオゾン洗浄される。イオン注入されたウェハは、0又は11.5 mmol/lのいずれかの液を用いて、オゾン洗浄される。

#### 【0048】

イオン注入されたレジストの場合、決められた量の酢酸を添加することにより、除去効率が約50% (60 nm/min 対 90 nm/min) 増加する。イオン注入されたレジストの結果は、図9に示す。処理の効率数は次のように定義される。すなわち、オゾン濃度に対して規格化されたレジスト除去効率であり、単位処理時間当たりの除去速度で表わされる。上記のよう

7l. liquid is put, and the ozone diffuser situated at the bottom of a tank.

Liquid is heated.

A working temperature is 45 degree C.

An ozone diffuser is processed from a fused silica and a solvius generator is operated by the oxygen flow rate of 3l. /min.

Direct bubbling of ozone is much carried out in a quartz tank (not to reduce bubble) during a process.

A wafer is directly put on an ozone diffuser and is immersed in a liquid.

It is made such and the bubble of oxygen/ozone contacts with the surface.

A wafer receives an ozone treatment in a bubble setup shown in Figure 7, changing acetic acid concentration.

The ozone washing of the wafer by which the ion implantation is not carried out is carried out using the liquid which added acetic acid of the following quantity to 7l. of deionised waters, 0, 0.1 ml (0.46 mmol/l), 1.0 ml (2.3 mmol/l), and 5.0 ml (11.5 mmol/l).

The ozone washing of the wafer by which the ion implantation was carried out is carried out using the liquid of either 0 or 11.5 mmol/l.

#### 【0048】

In the case of the resist by which the ion implantation was carried out, a removal efficiency carries out an increase about 50% (60 nm/min: 90 nm/min) by adding acetic acid of the decided quantity.

The result of the resist by which the ion implantation was carried out is shown in Figure 9.

It defines the number of efficiencies of a process as follows.

That is, it is the resist removal efficiency standardized to ozone concentration.

It is shown at the removal velocity per unit processing time.

に定義された処理効率数は、ネガレジストでは0.8から1.2 nm/(min\*ppm)、ポジレジストでは4.5から8.5 nm/(min\*ppm)までである。ポジ及びネガレジストの除去の強度の違いの順序にも拘わらず、全体の傾向は同じである。処理効率数に対する明確な効果は、酢酸を添加した時に現われる。

#### 【0049】

<応用3:レジスト除去>上記に基づき、実験計画法を適用した。検討した効果は、オゾン処理した物質による、薬品添加物を用いた時のレジスト除去効率である。焼き付けたポジ及びネガレジストを試験に用いた。気泡試験と表示され、図8に示されたオゾンの比較用装置構成(浸漬型)を用いた。評価における個々の変数の影響をより明確にするため、ウェハは直接オゾンの気泡に接触させなかった。この低いオゾンの利用性(気泡又は気体が接触しない)は、応用2と比べて低い除去速度と低い処理効率に反映される。考慮した変数は、温度や溶液のpHだけでなく、酢酸、過酸化水素及びオゾン(酸素流量を変えることにより)濃度である。pHの影響(硝酸を加えることにより、2から5まで変化させた)は、酢酸の効果がpHによるものであるかどうかを調べるために、検討に加えた。過酸化水素は、OHラジカルを発生させることが知られており、添加した。添加量は、0、0.1、又は0.

The number of process efficiencies which it defined as mentioned above is 1.2 nm/(min\*ppm) from 0.8 at a negative resist. In a positive resist, it is to 8.5 nm/(min\*ppm) from 4.5.

In spite of the order of the difference of strength of a removal of a positive and a negative resist, entire tendency is the same.

The clear effect with respect to a process efficiency number appears, when adding acetic acid.

#### [0049]

<Application 3:resist removal> It was based in the above and the design of experiment was applied.

The examined effect is resist removal efficiency when using a chemical additive by the substance which carried out the ozone treatment.

The positive and the negative resist which were printed were used for the test. It displays as a bubble test.

The apparatus composition (immersion type) for a comparison of ozone shown in Figure 8 was used.

Since to clarify more influence of each variable in evaluation, the bubble of direct ozone was not made to contact a wafer.

This low utility (a bubble or a gas does not contact) of ozone is reflected in low removal velocity and a low process efficiency compared with application 2.

The considered variables are temperature or not only pH of a solution but acetic acid, a hydrogen peroxide, and ozone (oxygen flow rate is changed) concentration.

Since to investigate whether it is that which the effect of acetic acid is based on pH, the influence of pH (it was made by adding nitric acid, change to 2 to 5) was added to study.

It is known that a hydrogen peroxide will generate OH radical and it added.

An additional amount is 0, 0.1, or 0.2 ml (made by U.K. Ash land, 30%).

The additional amount of acetic acid (the



2 ml (英国アッシュランド製、30%)である。酢酸(ベーカ-製試薬用、99%)の添加量は、脱イオン水7 lに0、0.5又は1 mlである。温度は、21から40°Cの範囲で変え、オゾン濃度は発生器を通す酸素流量でコントロールした。低い流量は、3 l/min、高い流量は5 l/minである。ポジ及びネガレジストのいずれの除去においても、結果は、単位時間当たりのレジスト除去速度で表わされる。設定された実験条件と結果を表1に示す。RS/ディスカバー(D i s c o v e r)が、実験結果の解析のために用いられる。これは、最小自乗法と二次モデルに基づき、段階的多重回帰法を用いて行われる。このモデルは、実験結果を90%の偏差で説明できる。

【0050】

【表1】

object for the reagents made from Beker, 99%) is 0, 0.5, or 1 ml at 7l. of deionised waters.

Temperature was changed in 40 degree C from 21, and ozone concentration was controlled by the oxygen flow rate which passes through a generator.

A low flow rate is 3l./min. A high flow rate is 5l./min.

Also in any removal of a positive and a negative resist, a result is shown at the resist removal velocity per unit time.

Results are indicated to be the set experiment conditions to Table 1.

RS / discover (Discover) is used for the analysis of an experimental result.

This is performed using a gradual multiple regression method based on a least-square method and a secondary model.

This model can explain an experimental result with 90% of a deviation.

[0050]

[Table 1]

| 酢酸<br>ml | 過酸化水素<br>ml | pH | 酸素流量<br>flow | 温度 | ポジレジスト<br>除去速度<br>nm/min | ネガレジスト<br>除去速度<br>nm/min | 平均<br>オゾン濃度<br>ppm |
|----------|-------------|----|--------------|----|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| 1        | 0           | 5  | hi           | 40 | 51.2                     | 7.36                     | 18.2               |
| 1        | 0.2         | 2  | lo           | 21 | 34.8                     | 3.11                     | 54.6               |
| 1        | 0.1         | 5  | hi           | 40 | 40.1                     | 5.97                     | 17.2               |
| 1        | 0           | 5  | lo           | 21 | 36.9                     | 2.60                     | 52.6               |
| 0        | 0.2         | 2  | lo           | 40 | 19.3                     | 0.02                     | 14.5               |
| 1        | 0           | 2  | hi           | 21 | 36.1                     | 2.73                     | 44.8               |
| 0        | 0.2         | 5  | lo           | 21 | 3.4                      | 0.39                     | 14.7               |
| 0.5      | 0           | 5  | hi           | 40 | 36.3                     | 5.91                     | 17.1               |
| 0        | 0.2         | 5  | hi           | 40 | 4.6                      | 1.32                     | 5.7                |
| 1        | 0.2         | 5  | lo           | 40 | 31.9                     | 5.98                     | 17.9               |
| 0        | 0           | 2  | lo           | 21 | 33.1                     | 1.46                     | 47.6               |
| 0        | 0.2         | 2  | hi           | 21 | 26.8                     | 1.96                     | 37.9               |
| 0        | 0           | 5  | hi           | 21 | 27.0                     | 2.58                     | 39.8               |
| 0        | 0.1         | 2  | hi           | 40 | 20.7                     | 2.62                     | 11.4               |
| 0        | 0           | 2  | hi           | 40 | 31.6                     | 3.34                     | 15.6               |
| 1        | 0.2         | 5  | hi           | 21 | 31.4                     | 2.85                     | 44.7               |
| 1        | 0.2         | 2  | hi           | 40 | 55.9                     | 3.78                     | 15.9               |
| 1        | 0           | 2  | lo           | 40 | 41.8                     | 3.96                     | 17.7               |
| 0.5      | 0.1         | 5  | hi           | 21 | 36.6                     | 3.26                     | 42.4               |
| 0.5      | 0.2         | 5  | lo           | 40 | 37.0                     | 2.93                     | 15.1               |
| 0.5      | 0.2         | 2  | hi           | 40 | 47.3                     | 3.22                     | 14.4               |
| 0        | 0           | 5  | lo           | 40 | 11.9                     | 1.24                     | 13.6               |
| 1        | 0.1         | 2  | lo           | 21 | 34.4                     | 1.89                     | 49.9               |

First row (left to right) acetic acid, a hydrogen peroxide, pH, the oxygen flow rate, temperature, positive resist removal velocity, negative resist removal velocity, average ozone concentration

### 【0051】

ポジレジストの結果のみを、図10と図11に示すが、ネガレジスト除去の統計量も同様である。すべての応答に対する主たる効果は図10に示す。レジスト除去に対する最大の明確な効果は、酢酸濃度の変化（0から715  $\mu$ l 添加する）によるものであり、pHにはほとんど関係しないことに注意する必要がある。

### [0051]

Only the result of a positive resist is shown in Figure 10 and Figure 11.

However, the statistics of a negative resist removal is similar.

The main effect with respect to all responses is shown in Figure 10.

The greatest clear effect with respect to a resist removal is based on a change (0- 715 microlitres is added) of acetic acid concentration.

It needs to be cautious of hardly carrying out

ある。また、レジストの除去速度は、過酸化水素の添加（0から200 $\mu$ l）により減少する。このグラフから温度はあまり重要でないと結論できる。しかし、オゾン濃度は、温度に強く依存し（溶解度と安定性は、温度に反比例する）、片寄った結果を与える。そこで、処理効率数が定義される。すなわち、オゾン濃度に対して規格化されたレジスト除去効率であり、単位オゾン及び単位時間当たりの除去速度で表わされる（すなわち、nm/(min\*ppm)）。以上のように得られた処理効率数は、ポジレジストで0.2と4nm (min\*ppm)の間、ネガレジストで0.03から0.4nm/(min\*ppm)の間で変化する。ポジレジストの除去における処理効率数に対するいくつかのパラメータの影響の結果を図11に示す。ポジとネガレジスト除去の間の強度の差の順序にも拘わらず、全体の傾向は同じである。酢酸の添加、オゾン濃度及び温度の上昇が、処理効率数に明らかな効果を与える。

#### 【0052】

<応用4：レジスト除去>本発明の方法のさらなる検討において、他の試験について以下に述べる。オゾン処理した物質に対する大きな要求は、有機汚染物（クリーンルームの空気成分、フォトレジスト又は側壁のポリマー）を速くかつ完全に除去することである。除去効率に大きな影響を与えるパラメータを確認されなくてはならない。酢酸

a relationship to pH.

Moreover, removal velocity of a resist is reduced by addition (0 -200 microlitres) of a hydrogen peroxide.

It can be concluded that temperature is not much important from this graph.

However, ozone concentration depends to temperature strongly and gives the partial result (solubility and a stability are in inverse proportion to temperature).

Then, it defines the number of process efficiencies.

That is, it is the resist removal efficiency standardized to ozone concentration.

It is shown at unit ozone and the removal velocity per unit time (that is, nm/(min\*ppm)).

The number of process efficiencies obtained as mentioned above changes between 0.2 and 4 nm (min\*ppm) by the positive resist. It changes from 0.03 between 0.4 nm/(min\*ppm) by the negative resist.

The result of the influence of the some parameter with respect to the process efficiency number in a removal of a positive resist is shown in Figure 11.

In spite of the order of the difference of a positive and strength between negative resist removals, entire tendency is the same.

A raise of an addition of acetic acid, ozone concentration, and temperature gives an effect clear to the number of process efficiencies.

#### [0052]

<Application 4:resist removal> In the further study of the method of this invention, the other test is described below.

The big requirement with respect to a substance which carried out the ozone treatment is removing an organic contaminant (the air component of a clean room, a photoresist, or polymer of a side wall) quickly and completely.

The parameter which has big influence on removal efficiency must be confirmed.

An acetic acid addition affects a result.

添加は、結果に影響を与えるが、またオゾン濃度や温度などの他のパラメータも重要であることが、明らかにされた。そこで、ポジレジストの除去効率に対するオゾン濃度及び作業温度の影響が、実験的に評価された。5 nmの厚さのフォトレジストでコーティングしたウエハーを準備し、脱イオン水を含む静的な浴に浸漬した（図8における装置構成、しかし浸漬の間はバブリングを中止する）。オゾン濃度は、0から12 ppm、温度は20、45そして70℃の間で変化させた。故意に、静的状態で（すなわち、オゾンを脱イオン水に飽和させた後、気体を流すのを止める）、1分洗浄し、パラメータの影響を調べる。主な結果を図12に示す。洗浄効率をオゾン濃度に対して、3つの異なる温度範囲において、プロットした。短い処理時間と静的条件（オゾンの利用が限定される）のため、除去は50%程度である。オゾン濃度当たりの除去効率は、温度を高くすると向上するが、検討した時間内における全除去量は、オゾン濃度を高くすると向上することがわかる。しかし、オゾンの溶解度は、温度とともに減少するが、処理効果は温度とともに向上する。

**【0053】**

溶液におけるオゾン濃度、酸化力及び洗浄効果は、物理的状态に応じて最大にすることができる。米国特許第5464480号公報に開示された1つのプロセスは、オゾンの溶解度を増加

However, it clarified also that the other parameters, such as ozone concentration and temperature, were also important.

Then, influence of the ozone concentration with respect to the removal efficiency of a positive resist and a working temperature was evaluated experimentally.

The wafer which coated by the photoresist with a thickness of 5 nm is prepared.

It immersed to the static bath containing deionised water.

(The apparatus composition in Figure 8. However during immersions stops bubbling.)

Ozone concentration was changed from 0-12 ppm, and temperature was changed between 20, 45, and 70 degree C.

It washes in the static condition intentional for 1 minute (that is, after saturating ozone in deionised water, it stops passing a gas).

The influence of a parameter is investigated.

The main results are shown in Figure 12.

The washing efficiency was plotted to ozone concentration in the temperature range which differs three.

Since it is short processing time and static conditions (use of ozone is limited), a removal is about 50%.

The removal efficiency per ozone concentration will improve, when making temperature high.

However, it finds that the total amount of removals in the examined time will improve when making ozone concentration high.

However, solubility of ozone is reduced with temperature.

However, a process effect improves with temperature.

**[0053]**

The ozone concentration in a solution, oxidation strength, and a cleaning effect can be made into the maximum depending on physical condition.

The one process shown by US patent 5464480 gazette, since to make the solubility of ozone increase, temperature is lowered and water is treated (refrigerating).

させるため、温度を下げて（冷蔵して）、水进行处理している。この方法の不利な点は、反応性が低下し、反応速度が遅いため、処理時間が長くなる点である。オゾン濃度を高くする他の可能性としては、より効率の良い、オゾン発生器及び/又はオゾン脱イオン水に移行させるオゾン拡散器を使うことである。しかし、上記の結果から、すべての効率化されたプロセスは、作業温度において、オゾン濃度を最大にすることを目指すべきである。この仮説を、図2及び図8の装置において、実際に示す。ここでは、気泡接触（下方の周囲、高い温度で）を備えた従来の浸漬と湿潤な気相プロセス（高い温度で）とが示されている。両方の装置構成については、上述されている。ポジレジストのウェハー（1.2 nm）が10分間、いろいろな温度で（気泡）、又は80℃（気相）で処理に曝される。結果を図13に示す。気泡実験の溶解オゾン濃度（棒グラフ）と洗浄効率（線グラフとクロス）を示す。気泡実験の挙動に関しては、低温域では速度要因に規制され、また高温域ではオゾンの溶解度により規制されていることが理解できる。後者による規制を、周囲に湿潤なオゾンが存在させる実験により、緩和させることができる。ウェハーを湿潤な雰囲気中に曝すことにより、ウェハー上に薄い縮合層が形成される。周囲のオゾン気体は、連続して大量のオゾンを提供する（気体中では重量%、溶液中ではppm）。また、

The disadvantageous point of this method, Since the reactivity reduces and reaction rate is slow, it is the point of processing time become long.

As the other possibility of making ozone concentration high, it is using a more efficient ozonizer, and/or more efficient the ozone diffuser which makes a deionised water transfer ozone.

However, it should aim at that all the processes the efficiency of was increased make ozone concentration the maximum in a working temperature from the above-mentioned result.

This postulate is actually shown in the apparatus of Figure 2 and 8.

Here, the conventional immersion which had the bubble contact (at downward surroundings and high temperature), and the moisten gaseous phase process (at high temperature) are shown.

It mentions the above about both of apparatus compositions.

The wafer (1.2 nm) of a positive resist exposes to a (bubble) for 10 minutes, various temperature, or at 80 degree C (gaseous phase) process exposes it.

A result is shown in Figure 13.

The dissolution ozone concentration (bar graph) and the washing efficiency (the line graph and cross) of bubble experiment are shown.

About the behavior of bubble experiment, it can understand it is regulated by the velocity factor in a low-temperature region.

Moreover in a high-temperature range, it can understand being regulated by the solubility of ozone.

Surroundings can be made to relieve regulation by the latter by experiment in which make ozone moisten present.

By exposing a wafer in atmosphere moisten, a thin condensed layer is formed on a wafer.

A surrounding ozone gas supplies a lot of ozone continuously (the inside of a gas, weight % and in a solution, ppm).

Moreover, a thin condensed layer makes a diffusion rate limitation reduce.

The highly reactive ozone component with a

薄い縮合層は拡散律速を減少させ、寿命の短い反応性の高いオゾン成分がウエハー表面に到達し易くし、100%近い除去率をもたらす。重要なことは、湿潤でない気相プロセスでは、うまくいかないということである。

**【0054】**

〈応用5：一連の洗浄における第1の工程〉本発明の他の応用は、オゾンと蒸留水とからなる混合物のシリコンに対する酸化力を用いたものである。従来、シリコンウエハーの洗浄は以下の連続した工程で行われていた。

工程1：シリコン表面に酸化物を成長させる。

工程2：酸化物を除去する。

工程3（必要に応じて）：親水的な表面が望ましい場合に、薄い絶縁酸化物層を成長させる。

工程4：シリコンウエハーを乾燥させる。

このような連続した工程に関する詳細は、「New Wet Cleaning Strategies for obtaining highly Reliable Thin Oxides」, M. Heyns et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 315, p. 35 (1993) に説明されている。他の刊行物にも、上記のような連続した工程によれば、高い除去効率が得られ、かつ金属の混入が低レベルであることが示されている。

short life span make to arrive at the wafer surface.

A rejection near 100% is brought.

An important thing is not going well in the gaseous phase process which is not moisture.

**[0054]**

<Application 5 : First process in a series of washing> The other application of this invention uses the oxidation strength with respect to the silicone of a mixture which consists of ozone and distilled water.

Conventionally, washing of a silicon wafer was performed at the process which the following followed.

Process 1: Grow up an oxide into the silicone surface.

Process 2: Remove an oxide.

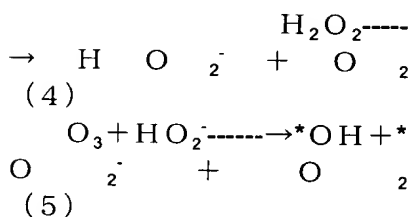
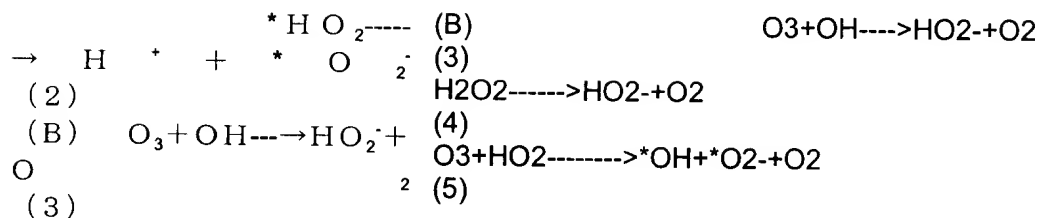
Process 3: When the hydrophobicity-surface is preferable, grow up a thin insulated oxide layer (depending on necessity).

Process 4: Dry a silicon wafer.

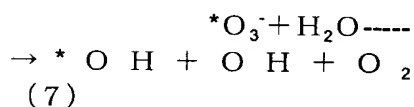
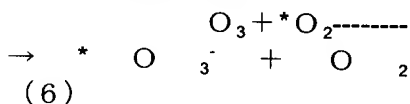
The detail about such a continuous process, is explained at "New Wet Cleaning Strategies for obtaining highly Reliable Thin Oxides", M. Heyns et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 315, and p. 35 (1993).

Also in the other publication, according to the above continuous processes, high removal efficiency is obtained and it is shown that metal mixing is a low level.

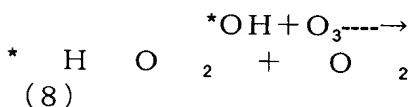
(C) DERWENT

**[0057]**

さらに、オゾンの分解は、開始反応のタイプには関係なく、反応(6)と(7)を伴う。開始機構がイオンのようなラジカルであるかに拘わらず、少なくとも、単位水酸化物イオン当たり3個のオゾン分子が分解することが理解される。

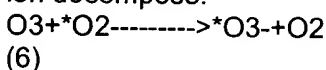
**[0058]**

上記のオゾン分解経路に加え、OHラジカル(反応(5)と(7)で形成される)が、反応経路(8)によりさらにオゾンを分解させる。また、反応生成物が反応(2)、(6)及び(7)と結び付くことにより、連鎖反応が開始される。

**[0057]**

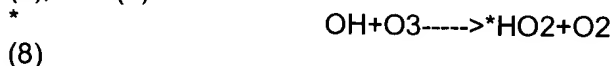
Furthermore, a decomposition of ozone follows reaction (6) and (7) on the type of an initiation reaction not related.

Whether it is radical-like whether whose start mechanism is ion-like, it is understood at least that three ozone molecule per unit hydroxide ion decompose.

**[0058]**

A reaction route (8) is made to decompose ozone into OH radical (it to form by reaction (5) and (7)) further in addition to an above-mentioned ozonolysis path.

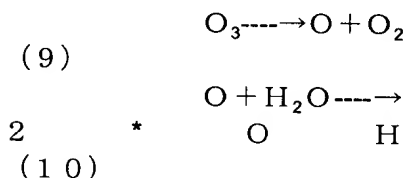
Moreover, a chain reaction is started when a reaction product is connected with reaction (2), (6), and (7).





## 【0059】

これらの分解機構は、中性又は塩基性の水性環境でのオゾンの消耗の説明に良いモデルである。しかし、酸性の場合、認められるオゾンの分解速度は、反応(1-4)において、水酸化物濃度から予想されるものより速くなる。したがって、別の分解機構が必要である。この開始機構は、既に述べた反応(2)、(6)及び(7)と組み合わせて、反応式(9-11)に示される。



## 【0060】

反応(1-10)は、水性環境におけるオゾンの消耗を表わしている。しかし、酸化される化合物が存在すると、状況は複雑になるため、全体の概要を第14図に示す。オゾンの水溶液への移動は、溶解度により規制されるため、パージを行う時にオゾンの損失が生じる。1次反応は、酸化される溶質Mにより、オゾンが消費される。

## 【0061】

これらの反応において、水の過酸化水素への酸化も起きる(結果として、 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ の平衡が生じる)。この1次反応は、通常遅いため、オゾンは別の反応経路により分解しやすい。たとえば、開始剤I( $\text{OH}, \text{HO}_2^-$ , ...)とオゾンの反応に

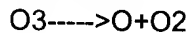
## [0059]

These decomposition mechanism is models good to explanation for exhausting of ozone in a neutral or basic aqueous environment.

However, in an acidic case, the decomposition velocity of ozone which observes becomes quicker than the thing forecast from hydroxide concentration, in reaction (1-4).

Therefore, another decomposition mechanism is necessary.

This start mechanism is combined with reaction (2) already described, (6), and (7), and is shown in a reaction formula (9-11).



(9)



## (10)[0060]

Reaction (1-10) shows exhaustion of ozone in an aqueous environment.

However, when the compound which oxidizes is present, since a situation becomes complicated, it shows an entire summary in Figure 14.

Since it is regulated by solubility, when performing a purge, the loss of ozone produces the movement to the aqueous solution of ozone.

Ozone is consumed by solute M to which primary reaction oxidizes.

## [0061]

The oxidation to the hydrogen peroxide of water also occurs in these reaction (equilibrium of  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$  arises as a result).

Since this primary reaction is slow usually, it tends to decompose ozone according to another reaction route.

For example, a primary radical ( $^*\text{OH}$ ) forms by reaction of initiator I ( $\text{OH}, \text{HO}_2^-$ , ...) and ozone. It removes it or it reacts with ozone further.

より、1次ラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) が生成し、それは除去されるか、又はさらにオゾンと反応し、さらに多くのラジカルを生成するか又は溶質Mのさらなる酸化に関与する。反応 (1-10) と第14図を検討すると、オゾンの化学的性質は化学的に制御可能である (すなわち、添加物の選択的な添加により)。

**【0062】**

上記の点から得られたオゾンに対する添加物の影響は、オーバーフロー浴における酸素/オゾンの気泡を減らすため、オゾン/水混合物がゴア (Gore) オゾンモジュール (膜を基材にしたミキサー) で調製されるオーバーフローの浴で示される。オーバーフロー浴の水の流量 (20 l/min)、オゾン発生器を通す酸素の流量 (2 l/min) 及びオゾンモジュールにおける圧力 (1 バール) が、浴における可能なオゾンレベルを決定する。これらの変数は、ここに記載された実験においては、所定の値で一定の保たれる。脱イオン水中のオゾンレベルは、薬品を添加する前、飽和の状態に常に保たれる。用いられるすべての薬品は、ベーカー製の試薬用酢酸 (99%) を除いて、英国アッシュランド製である。反応速度の影響を減らすため、すべての実験は室温で行った。オービスフィア-ラボMOCA製電気化学式オゾンセンサーをオゾンの測定に用いた。

**【0063】**

Furthermore many radical is formed or it concerns in the further oxidation of solute M.

When examining reaction (1-10) and Figure 14, the chemical property of ozone is chemically controllable (that is, selective addition of an additive).

**[0062]**

Influence of the additive with respect to ozone obtained from the above-mentioned point, Since to reduce the bubble of oxygen/ozone in an overflow bath, ozone / water mixture is shown by the bath of the overflow prepared by the gore (Gore) ozone module (mixer which made the film the base material).

The flow rate (20l. /min) of water of an overflow bath, the flow rate (2l. /min) of oxygen which passes through an ozonizer, and the pressure (1 bar) in an ozone module determine the possible ozone level in a bath.

In experiment these variables were indicated to be here, regularity is maintained with predetermined value.

The ozone level in deionised water is always maintained at saturated condition, before adding a chemical.

All the chemicals used are removing acetic acid (99%) for reagents made from Baker.

It is made from U.K. Ash land.

Since to reduce the influence of reaction rate, all experiment was performed at the room temperature.

The electrochemical-type ozone sensor made from Orbisphere-lab MOCA was used for the measurement of ozone.

**[0063]**

第15図に示すように、オーバーフローさせたタンクの中の脱イオン水中のオゾン濃度に対する酢酸の挙動は、オゾン飽和レベルにした後、酢酸(99%) 10mlを脱イオン水に添加することにより、検討されている。非常に速やかにオゾンレベルは、増加し始める。

**【0064】**

〈オゾン処理された物質のレジスト除去効率に対する酢酸の影響〉間接的な酸化プロセスは、オゾン分解における連鎖を生長させるOHラジカルの存在に依存する(K. Sehested, H. Corfitzen, J. Holcman, J. Phys. Chem., 1992, 96, 1005-9)。G. AlderとR. Hill (J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 1984)によれば、OHラジカルが有機物の分解に主な原因である。排水処理プロセスに通常用いられる方法には、紫外線照射、pH又は過酸化水素の添加がある。そのようにして、OHラジカルを生成させている。

**【0065】**

3つの異なる実験を行った。すなわち、まず、過酸化水素、次に酢酸に過酸化水素を添加する、最後に酢酸のみを添加する実験である。

**【0066】**

オゾン処理した脱イオン水に過酸化水素を添加した場合の、シリコンウエハーからのポジレジ

As shown in Figure 15, the behavior of acetic acid with respect to the ozone concentration in the deionised water in the tank made to overflow is examined by adding 10 ml (99%) of acetic acid to a deionised water after making ozone into a saturated level.

It is begun very quickly to increase an ozone level.

**[0064]**

<Influence of acetic acid with respect to the resist removal efficiency of a substance by which the ozone treatment was carried out> It depends on a presence of OH radical which grows the linkage in an ozonolysis for an indirect oxidation process (KSehested, H. Corfitzen, J. Holcman, J. Phys. Chem., 1992, 96, 1005-9).

According to G. Alder and R. Hill (J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 1984), OH radicals are the causes main to decomposition of an organic substance.

The method usually used for a waste water treatment process has an addition of an ultraviolet irradiation, pH, or a hydrogen peroxide.

It is made such and OH radical is made to form.

**[0065]**

Experiment which differs three was performed.

That is, first a hydrogen peroxide and the next acetic acid and a hydrogen peroxide are added. It is experiment which finally adds only acetic acid.

**[0066]**

The influence of the removal efficiency on the positive resist from a silicon wafer at the time of adding a hydrogen peroxide to the deionised water which carried out the ozone treatment

ストの除去効率への影響を表2に示した。添加される過酸化水素の濃度は、脱イオン水中の実際のオゾン濃度のオーダーである。50  $\mu$ l (英国アッシュランド製、30%) の $H_2O_2$ を7.5 l タンクに添加した時は(0.08 mmol/l)、大きな影響が認められた。測定されたレジスト除去速度は、4分の1近くに減少した。さらに $H_2O_2$ を添加すると、レジスト除去効率はより低下し、ついには実質的に処理ができなくなる(2 nm/minの除去速度)。これは、OHラジカルの量を増やすと、有機汚染物の除去速度が向上するという排水処理の場合とは、逆の結果である。排水処理において除去すべき有機物は、溶液の中に分散している。一方、我々の目的のためには、有機汚染物は、少なくとも半導体基板の1部を覆うような層の中に拘束されている必要がある。我々の目的にとっては、溶液の中の利用可能なオゾン及びオゾンによりもたらされる化合物の全体の量が問題なのではなく、むしろウエハ表面の近傍の有機物が拘束された層付近で発現する化学的活性が重要である。

【0067】

【表2】

was shown in Table 2.

The concentration of the hydrogen peroxide added is the order of the actual ozone concentration in deionised water.

When adding 50  $\mu$ l (made from U.K. Ashland, 30%)  $H_2O_2$  to 7.5l. tank, (0.08 mmol/l), big influence observed.

Measured resist removal velocity was reduced to quarter near.

Furthermore when adding  $H_2O_2$ , a resist removal efficiency will reduce more.

At last process becomes impossible substantially (removal velocity of 2 nm/min).

This is a result with the reverse case where it is the waste water treatment that the removal velocity of an organic contaminant improves, when increasing the quantity of OH radical.

The organic substance which should remove in a waste water treatment is dispersed in a solution.

On the other hand, for our objective, the organic contaminant needs to be constrained in the layer which covers 1 part of a semiconductor substrate at least.

For our objective, an entire quantity of the compound brought by useable ozone and useable ozone in a solution is not a problem. The chemical activity expressed near layer that the organic substance close to the wafer surface was rather constrained near is important.

[0067]

[Table 2]

| オゾン平均濃度<br>w-ppm | 添加した<br>過酸化水素量<br>(ml) | 添加した硝酸量<br>(ml) | レジスト除去速度<br>(nm/min) |
|------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| 48.0             | 0                      | 0               | 38.4                 |
| 37.0             | 0.05                   | 5.5             | 11.3                 |
| 30.9             | 0.05                   | 0               | 9.3                  |
| 24.7             | 0.1                    | 0               | 7.7                  |
| 4.5              | 0.5                    | 0               | 2.1                  |

(left to right) average ozone concentration, added amount of hydrogen peroxides, added amount of nitric acid, resist removal velocity

#### 【0068】

したがって、この応用においては、OHラジカルにより触媒されるオゾンの分解機構は、形成されるOHラジカルの除去によりコントロールされる。捕捉剤は、他の成分による望ましくない影響を除くため、混合物又は他の系に添加される物質である。酢酸又は酢酸塩が、水性オゾン溶液の安定化剤である。第16図に、オゾン濃度に対する、酢酸及び過酸化水素の繰り返し添加(OHラジカルの生成促進)の協同効果を示す。時間  $t=0$  における添加 ( $0.17 \text{ mmol/l}$ ) にも拘わらず、脱イオン水が  $0.23 \text{ mmol/l}$  の酢酸のみで安定化されている場合、オゾン濃度はわずかに増加する。 $\text{H}_2\text{O}_2$  を数回添加した(それぞれ  $0.17 \text{ mmol/l}$ ) 後でも、オゾンレベルは最初のスタート時のレベルより低下しない。このことから、酢酸が、OHラジカルで開始されるオゾンの連鎖分解を止めるのに、大きな効果を持つことがわかる。

#### 【0068】

Therefore, in this application, the decomposition mechanism of ozone catalysed by OH radical is controlled by removal of OH radical formed. Since to remove the influence by the other component which is not preferable, a scavenger is a substance added to a mixture or the other type.

Acetic acid or acetate is the stabilizer of an aqueous ozone solution.

The common effect of a repeating addition (formation promotion of OH radical) of acetic acid and the hydrogen peroxide with respect to ozone concentration is shown in Figure 16.

When the deionised water is stabilised in spite of the addition ( $0.17 \text{ mmol/l}$ ) in a time  $t=0$  only with acetic acid which is  $0.23 \text{ mmol/l}$ , ozone concentration is increased slightly.

After carrying out the several times addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (respectively  $0.17 \text{ mmol/l}$ ), ozone level does not reduce from the level at the time of the first start.

This finds that that acetic acid stops a linkage decomposition of ozone started by OH radical has a big effect.

## 【0069】

少量の酢酸が添加された時の、オゾン処理した脱イオン水で10分間レジスト除去した時の実験結果を表3に示す、レジスト除去は処理時間10分として再計算され、除去速度 (nm/min) で示されている。実験装置の問題で、測定されたオゾン濃度が全く定性的 (オゾンセンサーと酸素/オゾン流の距離に再現性がない) であるということに注意する必要がある。0.02 mmol/l から 0.24 mmol/l の酢酸をオゾン処理した脱イオン水に添加すると、添加しない比較プロセスと比べ50%程度レジスト除去効率が向上する。酢酸及び過酸化水素添加の協同効果をレジスト除去プロセスのために評価するとともに、表4に示す。これらの試験において、オゾン飽和後、脱イオン水は、まず、0.02 mmol/l の酢酸を添加され、濃度の異なる過酸化水素が添加され、レジスト除去効率に対する効果が評価される。酢酸が存在している時、過酸化水素を添加すると、表2の効果と比べると弱いものではあるが、レジスト除去速度は低下する。また、酢酸を添加して得られる安定化効果は、溶液を酸性にした時の場合よりも強い (表2、硝酸を用いて)。

## 【0070】

## 【表3】

## 【0069】

The experimental result when carrying out a 10 minute resist removal by the deionised water which carried out the ozone treatment when a small amount of acetic acid was added is shown in Table 3. A resist removal is re-calculated as processing time 10 minutes.

It is shown at removal velocity (nm/min).

On the problem of a test equipment, it needs to be cautious of the measured ozone concentration completely being qualitative (there being no reproducibility in the distance of an ozone sensor, and oxygen / ozone flow).

When adding acetic acid of 0.02 mmol/l to 0.24 mmol/l to the deionised water which carried out the ozone treatment, compared with the comparison process not to add, a resist removal efficiency will improve about 50%.

While evaluating acetic acid and the common effect of a hydrogen peroxide addition for a resist removal process, it is shown in Table 4.

In these tests, deionised water is first added in acetic acid of 0.02 mmol/l after ozone saturated.

The hydrogen peroxide from which concentration differs is added and the effect with respect to resist removal efficiency is evaluated.

When acetic acid is present and a hydrogen peroxide is added, compared with the effect of Table 2, it is weak.

However, resist removal velocity reduces.

Moreover, the stabilisation effect which adds acetic acid and is obtained is stronger than the case when making a solution acidic (Table 2 using nitric acid).

## 【0070】

## 【Table 3】

| オゾン平均濃度<br>w-ppm | 添加した<br>過酸化水素量<br>(ml) | 添加した酢酸量<br>(ml) | レジスト除去速度<br>(nm/min) |
|------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| 48.0             | 0                      | 0               | 38.4                 |
| 49.5             | 0                      | 0.1             | 47.1                 |
| 50.0             | 0                      | 1.1             | 51.1                 |
| 54.3             | 1                      | 1.1             | 34.2                 |

(left to right) average ozone concentration, added amount of hydrogen peroxides, added amount of acetic acid, resist removal velocity

【0071】

[0071]

【表4】

[Table 4]

| オゾン平均濃度<br>w-ppm | 添加した<br>過酸化水素量<br>(ml) | 添加した酢酸量<br>(ml) | レジスト除去速度<br>(nm/min) |
|------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| 49.5             | 0                      | 0.1             | 47.1                 |
| 45.6             | 0.1                    | 0.1             | 21.9                 |
| 38.6             | 0.2                    | 0.1             | 18.1                 |
| 46.0             | 1.5                    | 0.1             | 22.3                 |

(left to right) average ozone concentration, added amount of hydrogen peroxides, added amount of acetic acid, resist removal velocity

【0072】

酢酸を添加することにより、脱イオン水中のオゾン濃度を高くすることができる。しかし、レジスト除去効率の向上は、酢酸添加によるオゾン濃度の増加のみによっては説明できない。図

[0072]

By adding acetic acid, ozone concentration in deionised water can be made high.

However, only the increase in the ozone concentration by acetic acid addition cannot explain the improvement in resist removal efficiency.

The influence of the acetic acid addition with

9に、レジスト除去処理効率数に対する酢酸添加の影響を示すが、それはオゾン濃度に対して規格化されている。処理効率は、酢酸添加とともに、増加していることがわかる。したがって、未知の機構が関与していると考えられる。

【0073】

## 【発明の効果】

有機物は、廃水処理の場合のように均一に溶液の中に分散しているのではなく、シリコン表面の層の中に閉じ込められている。溶解しているオゾン ( $t_{1/2} = 20 \text{ min}$ ) と反応性の高いオゾン種の短い寿命を考えると、廃水処理におけるオゾンの知識は、我々の応用には適用することはできない。有機物を確実に除去するためには、ウエハー近傍の有機物の拘束された層の付近で十分な化学的活性（反応性の高いオゾンを利用できること）が必要である。シリコンウエハー上の有機物の除去効率は、温度、オゾン濃度及び酢酸の添加に非常に影響される。温度とオゾン濃度の必要条件は、上記の湿潤なオゾン気体相の実験条件を満たしている。ウエハーを湿潤な雰囲気曝すことにより、ウエハー表面に薄い縮合層が形成される。周囲のオゾン気体相により、薄い縮合層を通してシリコン表面の有機汚染物に向けて連続してオゾンが供給される。また、気泡実験において、気泡を含むオゾンが

respect to a resist removal process efficiency number is shown in Figure 9.

However, it is standardized to ozone concentration.

It finds that a process efficiency is increased with an acetic acid addition.

Therefore, it is considered that the unknown mechanism is involving.

[0073]

## [EFFECT OF THE INVENTION]

An organic substance is not uniformly dispersed in a solution like in the case of waste water treatment. It is shut up in the layer on the surface of a silicone.

When considering the short life span of ozone ( $t_{1/2} = 20 \text{ min}$ ) currently dissolved and highly reactive ozone species The knowledge of ozone in waste water treatment is inapplicable to our application.

Since to remove an organic substance reliably, sufficient chemical activity (highly reactive ozone can be utilized) of the near layer the organic substance close to the wafer was constrained near is necessary.

The removal efficiency of the organic substance on a silicon wafer is very influenced by addition of temperature, ozone concentration, and acetic acid.

The requisite of temperature and ozone concentration satisfies the experiment conditions of moisten ozone gas phase of above-mentioned.

By exposing a wafer in moisten atmosphere, a thin condensed layer is formed on the wafer surface.

A thin condensed layer is passed through and ozone is continuously supplied toward the organic contaminant on the surface of a silicone by surrounding ozone gas phase.

Moreover, in bubble experiment, ozone containing a bubble is always contacting in the layer by which the organic contaminant was constrained.



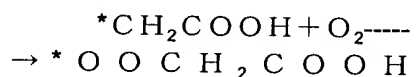
有機汚染物の拘束された層に常に接触している。

## 【0074】

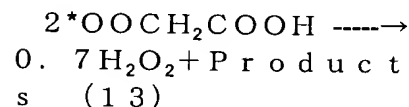
酸化された酢酸溶液でOHラジカルが除去されると、以下に示す反応によりH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成する。



(11)



(12)



(13)

反応(13)で形成される他の生成物には、ホルムアルデヒド、グリオキシル酸、グリコール酸及び有機過酸化物がある。

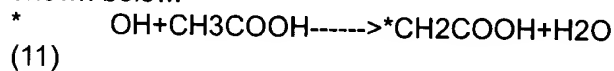
## 【0075】

酢酸フリーラジカル(反応(11))とレジスト表面との反応は、レジスト表面をオゾンと反応し易くするかもしれない。この反応は、水素原子の引き抜き反応を含み、不飽和結合を形成させる。この不飽和結合は、分子状オゾンと反応する。2番目に、レジスト表面に非常に近いところでフリーのOHラジカルを除去する。その結果、反応(11-13)により、たとえばH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成する。そして今度は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がレジスト表面の非常に近くに、コントロールされ局在化した”より強力な酸化力”(OHラジカル)を生成させる。

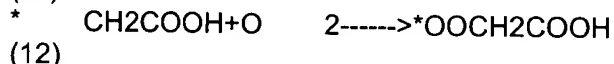
【図面の簡単な説明】

## [0074]

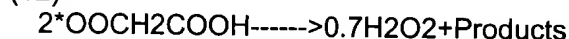
When removing OH radical with the oxidized acetic acid solution, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> will form by reaction shown below.



(11)



(12)



(13)

There are formaldehyde, a glyoxylic acid, glycolic acid, and an organic peroxide in the other product formed at reaction (13).

## [0075]

Reaction on an acetic acid free radical (reaction (11)) and the surface of a resist may make to react the resist surface with ozone.

This reaction makes a unsaturated bond form including the abstraction reaction of a hydrogen atom.

This unsaturated bond reacts with molecular ozone.

To the 2nd position, a free OH radical is removed in the place very near the resist surface.

As a result, by reaction (11-13), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> forms, for example.

And next time, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> makes "oxidation strength(OH radical) stronger "on the surface of a resist which controlled and localized to near very form.

[BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]

- 【図 1】  
深いV I Aエッチ構造を示す概略図である。
- 【FIGURE 1】  
It is the schematic showing deep VIA etch structure.
- 【図 2】  
過度にA l エッチングされたV I A構造を示す概略図である。
- 【FIGURE 2】  
It is the schematic showing VIA structure by which Al etching was carried out too much.
- 【図 3】  
気相プロセスにおいて用いられる装置構成を示す図である。
- 【FIGURE 3】  
It is the figure showing the apparatus composition used in a gaseous phase process.
- 【図 4】  
洗浄処理前のV I A構造を示すS E M写真である。
- 【FIGURE 4】  
It is SEM photograph in which VIA structure before a washing process is shown.
- 【図 5】  
4 5 分間O<sub>2</sub> ドライストリップ後のV I A構造を示すS E M写真である。
- 【FIGURE 5】  
It is SEM photograph in which VIA structure after a 45 minute O<sub>2</sub> dry strip is shown.
- 【図 6】  
本発明の好ましい実施形態の方法に1 0分間曝した図1の深いV I A構造を示すS E M写真である。
- 【FIGURE 6】  
It is SEM photograph in which deep VIA structure of Figure 1 where it exposed 10 minutes to the method of the preferable embodiment of this invention is shown.
- 【図 7】  
本発明の好ましい実施形態の方法に1 0分間曝した図2の過度にA l エッチングされたV I A構造のS E M写真である。
- 【FIGURE 7】  
It is SEM photograph of VIA structure where Al etching of Figure 2 which exposed 10 minutes to the method of the preferable embodiment of this invention was carried out too much.
- 【図 8】  
液相プロセスにおいて用いられる装置構成を示す図である。
- 【FIGURE 8】  
It is the figure showing the apparatus composition used in a liquid phase process.
- 【図 9】  
酢酸濃度とポジ及びネガレジストの除去におけるレジスト除去工程の効率数の関係を示すグラ
- 【FIGURE 9】  
It is the graph which shows the relationship of the number of a resist removal process of efficiencies in a removal of acetic acid

フである。

concentration, a positive, and a negative resist.

【図 10】

主たるパラメータのポジレジスト除去速度に対する影響を示すグラフである。

**[FIGURE 10]**

It is the graph which shows the influence with respect to the positive resist removal velocity of a main parameter.

【図 11】

主たるパラメータのポジレジスト除去工程の効率数への影響を示すグラフである。

**[FIGURE 11]**

It is the graph which shows the influence of the number of efficiencies on the positive resist removal process of a main parameter.

【図 12】

静的システムにおける温度とオゾン濃度とレジスト除去効率との関係を示すグラフである。

**[FIGURE 12]**

It is the graph which shows the relationship of the temperature, the ozone concentration and the resist removal efficiency in a static system.

【図 13】

気泡又は湿潤気相工程における温度とオゾン濃度とレジスト除去効率との関係を示すグラフである。

**[FIGURE 13]**

It is the graph which shows the relationship of the temperature, the ozone concentration and the resist removal efficiency in a bubble or a moist gaseous phase process.

【図 14】

水性オゾンにおける可能な反応式を示す。

**[FIGURE 14]**

The possible reaction formula in aqueous ozone is shown.

【図 15】

オーバーフロータンクにおけるOHラジカル捕捉のオゾン濃度に対する影響を示すグラフである。

**[FIGURE 15]**

It is the graph which shows the influence with respect to the ozone concentration of OH radical uptake in an overflow tank.

【図 16】

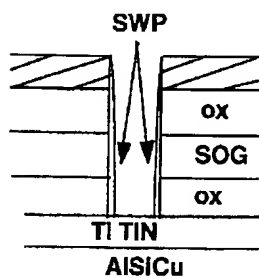
酢酸添加した脱イオン水に、繰り返し過酸化水素を添加した時の影響を示すグラフである。

**[FIGURE 16]**

It is the graph which shows the influence when adding a repeating hydrogen peroxide to the deionised water which carried out the acetic acid addition.

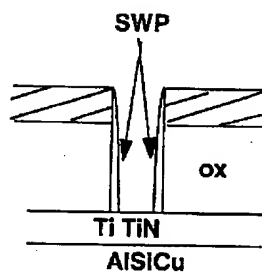
【図 1】

**[FIGURE 1]**



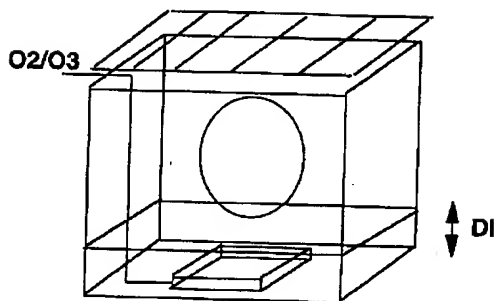
【図 2】

[FIGURE 2]



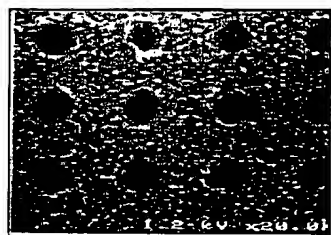
【図 3】

[FIGURE 3]



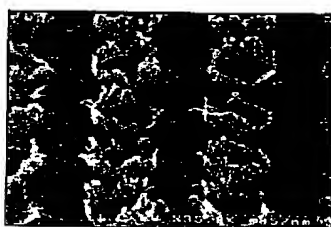
【図 4】

[FIGURE 4]



【図 5】

[FIGURE 5]



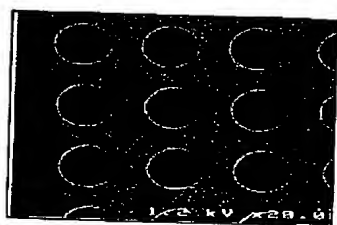
【図 6】

[FIGURE 6]



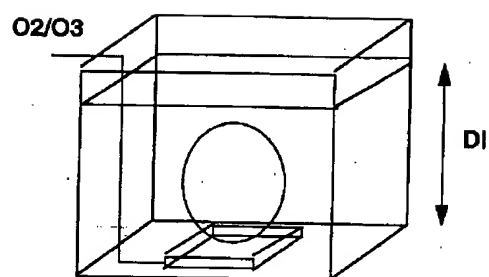
【図 7】

[FIGURE 7]



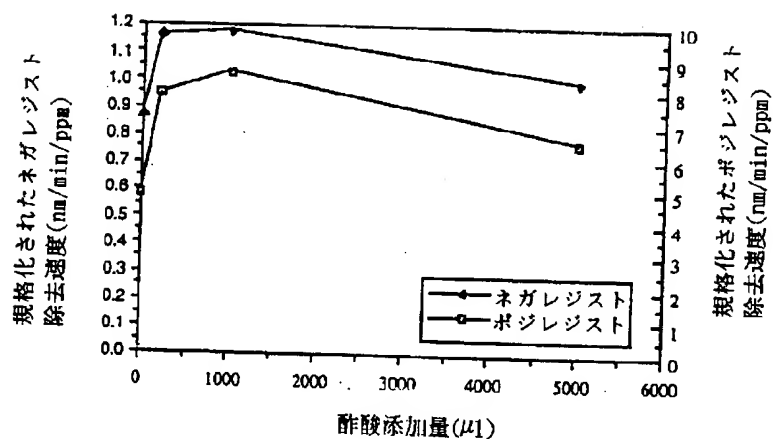
【図 8】

[FIGURE 8]



【図 9】

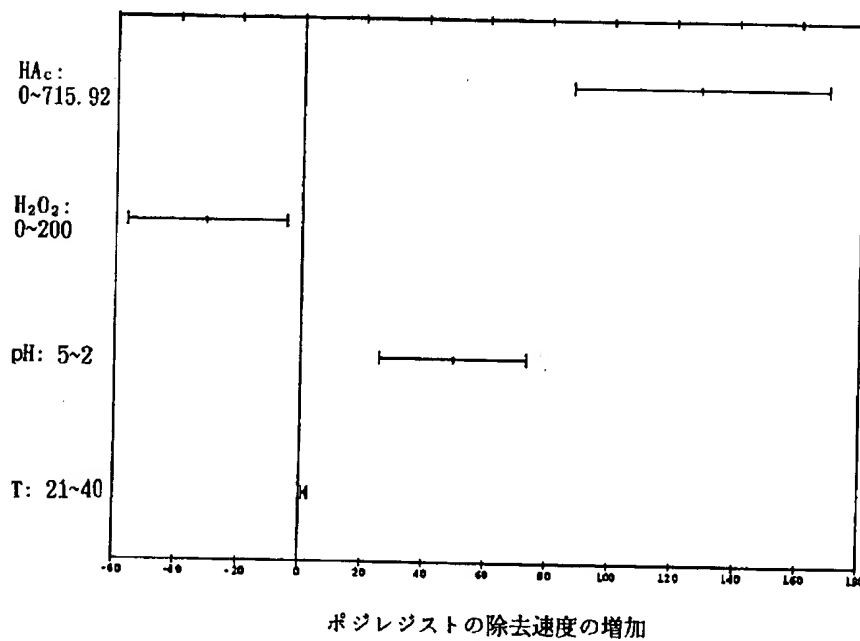
[FIGURE 9]



(left vertical axis) Standardized negative resist removal velocity  
 (right vertical axis) Standardized positive resist removal velocity  
 (horizontal axis) added amount of acetic acid  
 (in the graph) negative resist, positive resist

【図 10】

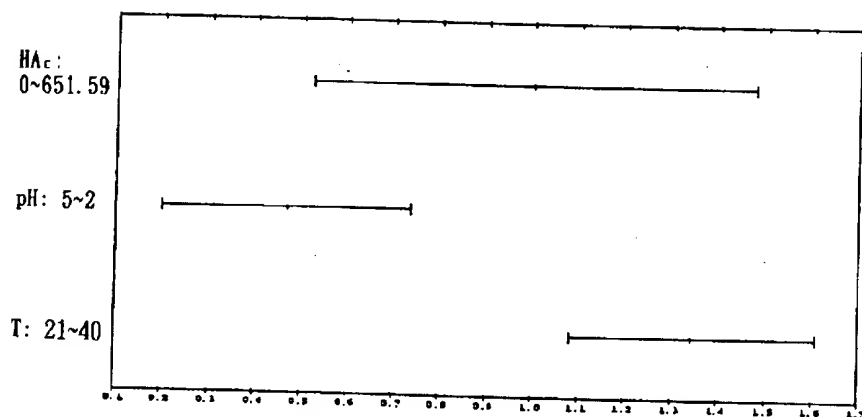
[FIGURE 10]



ポジレジストの除去速度の増加  
 The increase in positive resist removal velocity

【図 11】

[FIGURE 11]

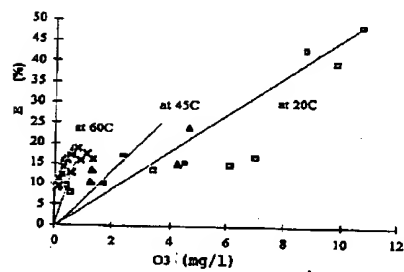


変換されたポジレジストの除去効率の増加

The increase in the transformed positive resist removal velocity

【図 12】

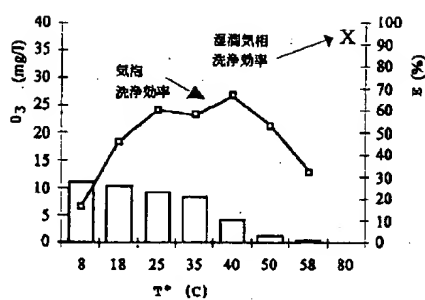
[FIGURE 12]



【図 13】

[FIGURE 13]

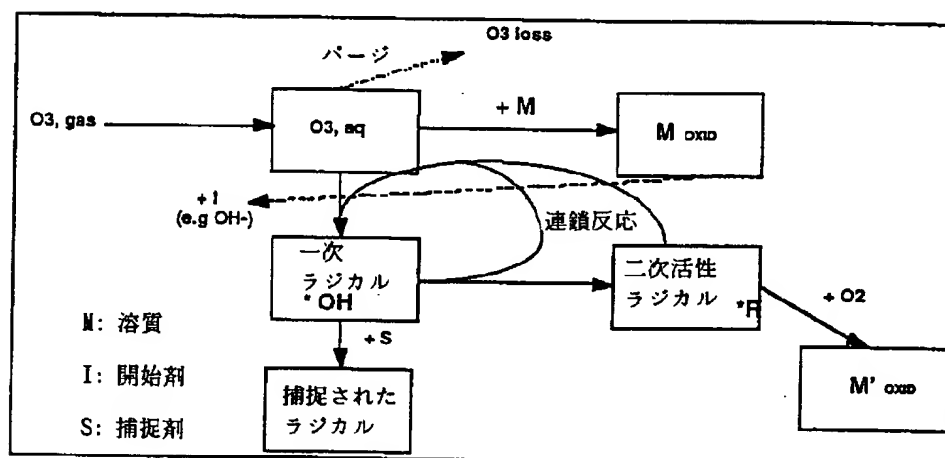




(left) bubble washing efficiency, (right) moist gaseous phase washing effect

【図 14】

[FIGURE 14]



purging

first radical

the caught radical

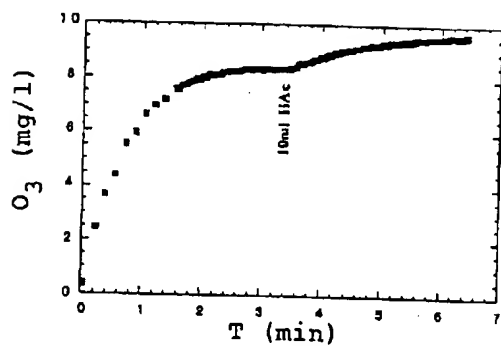
chain reaction

secondary activity radical

M: Solute, I: Initiator, S: Scavenger

【図 15】

[FIGURE 15]



【図 16】

[FIGURE 16]

